ÜBER DIE DARSTELLUNG DEFINIERTER POLYTANTALATE DURCH HYDROLYSE VON TANTAL(V)-SÄURE-PENTAÄTHYLESTER IN ORGANISCHEN LÖSUNGSMITTELN

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Wolfgang Plötz

aus Berlin

D 188

1966

ÜBER DIE DARSTELLUNG DEFINIERTER POLYTANTALATE DURCH HYDROLYSE VON TANTAL(V)-SÄURE-PENTAÄTHYLESTER IN ORGANISCHEN LÖSUNGSMITTELN

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Wolfgang Plötz

aus Berlin

D 188

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK - LEIDEN -

1. Gutachter: Prof.Dr.K.F.Jahr

2. Gutachter: Prof.Dr.w.Schulze

Tag der mündlichen Prüfung: 13. Januar 1966

Tag der Promotion: 18. FEB. 1966

Inhalt

Seite

I. Einleitung und Problemstellung 1

II. Darstellung des Tantal(V)-säure-pentaäthylesters 7

1.) Darstellung des Tantal(V)chlorids 7
2.) Darstellung des Esters 10

III. Die Hydrolyse des Tantal(V)-säure-pentaäthylesters

1.) Apparatur und Versuchsdurchführung
a) Beschreibung der Apparatur 14
b) Versuchsdurchführung 16
c) Bereitung der Esterlösung 19

2.) Hydrolyse in Gegenwart verschiedener Basen

a) Hydrolyse in Gegenwart von Kaliumhydroxid 19
b) Hydrolyse in Gegenwart von Piperidin . . . 21
c) Hydrolyse in Gegenwart von Ammoniak . . . 26

3.) Schwierigkeiten bei der basischen Hydrolyse des Tantal(V)-säure-pentaäthylesters . . 29

4.) Analysenmethode 37

a) Trennung von Tantal und Basen 38
b) Bestimmung des Kaliums 39
c) Bestimmung des Piperidins 39
d) Bestimmung des Ammoniaks 43

5.) Bestimmung des Wasserverbrauchs bei der Hydrolyse 44
a) Wasserbestimmung beim Ammoniumtantalat . . 45
b) Wasserbestimmung beim Piperidiniumtantalat 48
c) Versuche zur Ermittlung des Wasserverbrauchs beim Kaliumtantalat 49

IV. Ergebnisse

1.) Ergebnisse der Bestimmung des Wasserverbrauchs 50
2.) Piperidinium-dodekatantalate 51
3.) Ammonium-oktodekatantalate 54
4.) Kalium-dodekatantalat 57
5.) Vergleich der durch Esterhydrolyse dargestellten Niobate und Tantalate 57

V. Zusammenfassung 60
VI. Anhang 62
VII. Literaturverzeichnis 66

I. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG

Das Tantal(V)oxid hat wie die leichteren Elemente der fünften Nebengruppe amphoteren Charakter. In stark alkalischer wäßriger Lösung bildet es Isopolyanionen, in nicht zu verdünnten Mineralsäuren nach neueren Untersuchungen [1,2,3] auch Isopolykationen. Im p_H-Bereich 9 bis 2 fallen aus wäßrigen Tantal(V)-Lösungen bei Abwesenheit komplexbildender Ionen amorphe Tantal(V)oxidhydratniederschläge wechselnden Wassergehalts aus.

Aus saurer Lösung kristallisierte Tantalsalze, in denen Tantal als Kation vorliegt, sind kaum bekannt. Dagegen kennt man einige kristallisierte Alkali-, Erdalkali- und Schwermetalltantalate. Prinzipiell lassen sich diese Salze darstellen, indem man Ta_2O_5 in einer Alkalihydroxid- oder Alkalikarbonatschmelze auflöst und den Schmelzkuchen mit Wasser behandelt. Auch läßt sich ganz frisch gefälltes Tantal(V)-oxidhydrat teilweise mit Alkalihydroxidlösungen umsetzen. Aus den filtrierten Lösungen kristallisieren durch Eindunsten oder Zusatz von Alkalihydroxid Alkalitantalate aus. So fällt z.B. aus einer Kaliumtantalatlösung bei Zugabe von NaOH das bedeutend schwerer lösliche Natriumsalz aus. Ebenso entstehen die entsprechenden Erdalkali- und Schwermetalltantalate als kristallisierte oder amorphe Niederschläge, wenn zu Alkalitantalatlösungen Erdalkali- oder Schwermetallnitrate zugefügt werden [4,5].

I.C.Marignac [6] formulierte aufgrund von Roses und eigenen Arbeiten ein Kaliumsalz $4K_2O \cdot 3Ta_2O_5 \cdot 16H_2O$. Er erhielt dieses gut kristallisierte Tantalat durch Verschmelzen von Ta_2O_5 mit KOH im Molverhältnis 1 : 25 und Eindunsten der wäßrigen Lösung des Schmelzkuchens im Vakuum. Wurde dieses Salzhydrat geglüht und anschließend das überschüssige Alkali mit Wasser ausgewaschen, so resultierte wasserfreies unlösliches Kaliummetatantalat der Formel $K_2O \cdot Ta_2O_5$. Auf gleiche Weise erhielt Marignac auch die entsprechenden Natriumtantalate: $4Na_2O \cdot 3Ta_2O_5 \cdot 24H_2O$ (oder $25H_2O$) und $Na_2O \cdot Ta_2O_5$.

G.Jander und H.Schulz [7] sowie G.Jander und D.Ertel [8] dagegen gaben das Base-Säure-Verhältnis der Alkalitantalate, die nach den Vorschriften von Marignac bereitet wurden, durchweg mit 7 : 5 an. Jander und Mitarbeiter formulierten diese Salze aufgrund von Diffusionsmessungen und salzkryoskopischen Untersuchungen als Pentatantalate: $Me^{I}_{7}Ta_5O_{16} \cdot aqu$, wobei Me^{I} Li, Na, K, Rb und Cs sein kann. Lediglich der Wassergehalt dieser Verbindungen wechselte mit der Art des Kations. Auch bei ein und demselben Alkalimetall traten je nach den Kristallisationsbedingungen verschieden hydratisierte Salze auf, die sich auch in ihrer Kristallgestalt unterschieden. Deshalb legten die Autoren keinen Wert auf definitive Angaben über den Wassergehalt der Verbindungen.

F.Windmaißer [9] erhielt Kaliumtantalate, die zwar einheitliche und bereits von Marignac beschriebene Kristallformen aufwiesen, in ihrer analytischen Zusammensetzung jedoch zum größeren Teil der Formel $4K_2O \cdot 3Ta_2O_5 \cdot 16H_2O$ und zum kleineren Teil der Formel $7K_2O \cdot 5Ta_2O_5 \cdot (24\text{-}30)H_2O$ entsprachen. An der Luft gaben die Kristalle Wasser ab, wurden trüb und ließen sich dann in Wasser nicht mehr klar auflösen. Der Autor konnte nicht die Bedingungen angeben, die bevorzugt zum 4 : 3- oder 7 : 5-Salz führten. Da außerdem die beiden Salze in ihren Eigenschaften recht gleichartig waren, folgerte Windmaißer, daß sie auch einen gleichartigen Aufbau haben müßten. So betrachteten F.Halla, A.Neth und F.Windmaißer [10] die Verbindung $4K_2O \cdot 3Ta_2O_5 \cdot 16H_2O$ als Beispiel eines Salzes mit Homogenitätsbereich, wobei die Bildung einer 7 : 5-Verbindung ohne Änderung der Kristallstruktur des 4 : 3-Salzes möglich ist, indem ein Teil des Kristallwassers gegen KOH ausgetauscht wird. Aufgrund von röntgenographischen Untersuchungen und der Isomorphie mit dem entsprechenden 4 : 3-Kaliumniobat halten die Autoren die Formel $K_{16}(Ta_{12}O_{36})(OH)_4 \cdot 30\ H_2O$ für sehr wahrscheinlich.

Zur Klärung des Problems, ob es sich bei den Isopolytantalaten um pentamere, hexamere oder noch höher aggregierte Anionen handelt, wurden in neuerer Zeit von einer ganzen Reihe Autoren weitere Untersuchungen angestellt. So gelang

es V.I.Spicin und N.N.Šavrova [11], Natriumtantalathydrate beider Base-Säure-Verhältnisse auf folgendem Wege darzustellen: Der Schmelzkuchen, bereitet aus Ta_2O_5 und NaOH im Molverhältnis 1 : 5, wurde in der Kälte mit der zehnfachen Menge Wasser von überschüssigem Alkali befreit, in der Wärme gelöst und bis zur beginnenden Kristallisation eingedampft. Es resultierten hexagonale Platten der Zusammensetzung $8Na_2O \cdot 6Ta_2O_5 \cdot 33H_2O$. Wurde dagegen die Lösung des Schmelzkuchens in der Kälte mit Natronlauge behandelt oder wurde die Lösung bei höherer Temperatur eingedampft, so ergaben sich nadelförmige Kristalle der Formel $7Na_2O \cdot 5Ta_2O_5 \cdot 22H_2O$. Das Base-Säure-Verhältnis der Salze hing also von der Alkalikonzentration der Mutterlauge ab. Ebenso erhielt A.V.Lapickij [12] Natriumtantalate, indem er frisch gefälltes Tantal(V)oxidhydrat mit Natronlauge verschiedener Konzentration kochte. Bei geringer NaOH-Konzentration wurden in der Bodenphase hexagonale Kristalle von $Na_8Ta_6O_{19} \cdot 16H_2O$ gefunden. Bei höheren Laugenkonzentrationen traten nadelige Kristalle von $Na_7Ta_5O_{16} \cdot 11H_2O$ und prismatische Kristalle der Zusammensetzung $Na_3TaO_4 \cdot 10\ H_2O$ auf.

V.I.Spicin und N.N.Šavrova [13] versuchten, die Frage zu klären, welches Anion Tantal(V) in Natriumhydroxidschmelzen bildet. Statt mit Wasser behandelten die Autoren zur Entfernung des überschüssigen Alkalis den Schmelzkuchen portionsweise mit wasserfreiem kochenden Alkohol. Zurück blieben feine Nadeln von grauer Farbe der Zusammensetzung des Holotantalats Na_5TaO_5 . Dieses Salz war im Gegensatz zu dem ursprünglich als Primärprodukt angenommenen Metatantalat $NaTaO_3$ in Wasser gut löslich. Aus einer solchen Lösung schieden sich prismatische Kristalle von $Na_7Ta_5O_{16} \cdot 11H_2O$ ab, da das Holotantalat sofort der Hydrolyse und Hydratation unterlag. Weitere Untersuchungen [12] der Zerfallsprozesse alkalischer Tantalat- und Niobatschmelzen in Wasser zeigten, daß die Bodenphasen von $Na_8Ta_6O_{19} \cdot 12{,}5\ H_2O$, $K_8Ta_6O_{19} \cdot 16H_2O$ und $K_{16}Nb_{12}O_{37} \cdot 27H_2O$ im Gleichgewicht mit der jeweiligen Mutterlauge waren. Für diese hydrolytischen Prozesse gab A.V.Lapickij [12] folgende Reaktionsgleichungen an:

$$M_5XO_5 + H_2O \rightleftharpoons M_3XO_4 + 2\ MOH$$
$$6M_3XO_4 + 5H_2O \rightleftharpoons M_8X_6O_{19} + 10\ MOH$$
$$2M_8X_6O_{19} + H_2O \rightleftharpoons M_{14}X_{12}O_{37} + 2\ MOH$$

wobei M Na oder K und X Nb oder Ta sein kann (allerdings ist ein 7 : 6-Tantalat bisher noch nicht beschrieben worden).

Ein weiteres Kaliumtantalathydrat $K_{16}Ta_{12}O_{38} \cdot 33H_2O$ erhielten V.A.Pčelkin, A.F.Efimov und A.V.Lapickij [4] durch Verschmelzen von Ta_2O_5 und K_2CO_3 im Molverhältnis 1 : 10. Das Salz wurde aus der Lösung der Schmelze mit Alkohol gefällt. Auch ein Natrium-Kaliumtantalathydrat $Na_3K_5Ta_6O_{19} \cdot 10\ H_2O$ ist beschrieben worden [20].

Um systematisch die möglichen Kaliumtantalathydrate zu ermitteln, stellten R.Rohmer, J.Dehand und Y.Hiss [14] die Isotherme des Systems Ta_2O_5-K_2O-H_2O bei 25°C auf. Neben den bereits bekannten Base-Säure-Verhältnissen 3 : 1, 4 : 3, 7 : 5 und 1 : 1 fanden die Autoren noch die Verhältnisse 13 : 10 und 2 : 3. Völlig abweichend von den üblichen Formulierungen war der Wassergehalt dieser Salze.

Untersuchungen über die Natur des Wassers in kristallisierten Alkalitantalaten führten A.V.Lapickij und D.Nišanov [15,16] durch. Die Salze $7Na_2O \cdot 5Ta_2O_5 \cdot 29H_2O$, $4Na_2O \cdot 3Ta_2O_5 \cdot 26H_2O$ und $4K_2O \cdot 3Ta_2O_5 \cdot 18H_2O$ wurden isobar entwässert. Dabei zeigte es sich, daß das Wasser verschiedenartig gebunden sein muß, denn der größte Teil des Wassers wurde bei 70 - 80°C abgegeben, während der Rest wesentlich fester gebunden war und auf dem Wege über Zwischenhydrate erst bei höherer Temperatur frei wurde. Die wasserfreien Produkte zeigten das Röntgenogramm der Metasalze. Aufgrund der Ergebnisse nehmen die Autoren an, daß der größte Teil als am Kation gebundenes Wasser eine äußere Wasserhülle bildet, die bei der Entwässerung zuerst zerstört wird, während das Wasser im Anion bedeutend fester sitzt. Die Autoren [16] schlagen für die Struktur der Niobate und Tantalate folgende Formel vor: $M_x[(HE_6O_{19})_2 \cdot nH_2O] \cdot mH_2O$, wobei E = Nb, Ta; M = Alkali; n = 1 - 5; x = 14,16 und mH_2O das katio-

nisch gebundene Wasser bedeutet.

Außer der analytischen Zusammensetzung ist von den erwähnten Tantalaten wenig bekannt. Lediglich bei dem bereits von Marignac beschriebenen Salz $4K_2O \cdot 3Ta_2O_5 \cdot 16H_2O$ ist eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt worden. J.Lindquist und B.Aronsson [17] formulieren aufgrund der Tantallagen im Kristallgitter das Salz als Hexatantalat $K_8Ta_6O_{19} \cdot 16H_2O$. Jedoch wurden keine Untersuchungen über die Lage der Kaliumionen und der Wassermoleküle im Gitter angestellt.

Auch über den Lösungszustand des fünfwertigen Tantals sind bisher in der Literatur nur wenige Angaben gemacht worden. Mit Diffusions- und Lichtabsorptionsmessungen konnten G.Jander und D.Ertel [8] zeigen, daß in wäßrigen Kaliumhydroxidlösungen verschiedener Konzentration nur stets ein und dasselbe Tantalation auftritt. Nach Meinung der Autoren handelt es sich hierbei um das pentamere Ion $Ta_5O_{16}^{7-}$. W.H.Nelson und R.S.Tobias [18,19] untersuchten wäßrige alkalische Kaliumtantalatlösungen im p_H-Bereich 10 - 13 mit der Ultrazentrifuge und anderen physikalischen Methoden, wie Spektrophotometrie, EMK- und Lichtstreuungsmessungen. Auch bei diesen Untersuchungen wurde nur ein einziges Tantalatanion gefunden, das jedoch von diesen Autoren als hexameres Ion $HTa_6O_{19}^{7-}$ formuliert wird. Danach soll also in wäßriger Lösung und im Kristallgitter jeweils das gleiche Teilchen vorliegen, in Lösung jedoch mit geringer Protonierung. J.H.Kennedy [20] dagegen konnte über den Lösungszustand keine Aussagen machen, da Niobate und Tantalate schnell kolloide Lösungen bilden.

Die Annahme, daß in Tantalatlösungen nur verhältnismäßig niedrig (sechs- bzw. fünffach) aggregierte Polyanionen existieren, ist unwahrscheinlich. Beim Übergang zum Tantal(V)oxidaquat treten sicher noch höher kondensierte Ionen auf, jedoch nur in einem so schmalen p_H-Bereich, daß es in wäßriger Lösung nicht möglich ist, diese hochkondensierten Ionen nachzuweisen. Auch im Niobatsystem war der Nachweis hochkondensierter Polyanionen aus diesem Grunde sehr schwierig. Dagegen gelang es kürzlich J.Fuchs, K.F.Jahr und

G.Heller [21], aus organischem Losungsmittel durch vorsichtige Verseifung des Niob(V)säurepentaäthylesters in Gegenwart von Basen definierte Dodeka- und sogar Ikositetraniobate darzustellen. Damit ist die Existenz auch höher kondensierter Polyniobationen nachgewiesen. Es soll daher jetzt untersucht werden, ob auch Polytantalate aus organischem Medium gewonnen werden können. Zu diesem Zweck soll der Tantal(V)säurepentaäthylester einer basischen Hydrolyse unterworfen werden. Im folgenden Kapitel wird die Darstellung des Esters kurz beschrieben.

II. DARSTELLUNG DES TANTAL(V)-SÄURE-PENTAÄTHYLESTERS

Die Reindarstellung von Tantalsäureestern wird bisher einmal in der Literatur erwähnt: D.C.Bradley, W.Wardlaw und A.Whitley [22] erhielten Ester, indem sie Alkohole auf Tantalpentachlorid in benzolischer Lösung einwirken ließen und den gebildeten Chlorwasserstoff mit Ammoniak als Ammoniumchlorid abfingen. Da die Autoren keine weiteren Angaben machen, wurde in einer vorausgegangenen Arbeit [23] eine ausführliche Vorschrift für die Darstellung des Tantal(V)-säure-pentaäthylesters ausgearbeitet. Der Ester ist gegenüber Luftfeuchtigkeit sehr empfindlich, seine Handhabung ist deshalb nicht ganz einfach. Als Ausgangsmaterial stand ein hochgeglühtes Tantal(V)oxid [x] zur Verfügung, das erst in das benötigte Tantal(V)chlorid überführt werden mußte.

1.) Darstellung des Tantal(V)chlorids

Um Tantal(V)chlorid darzustellen, wurde Tantal(V)oxid in Abwandlung der Methode von H.Funk und W.Weiß [24] chloriert. Statt des von den Autoren vorgeschlagenen Thionylchlorids wurde Tetrachlorkohlenstoff als Chlorierungsmittel verwendet, weil die Chlorierung des Tantaloxids mit Thionylchlorid nur unvollständig verlief und nur zu mäßigen Ausbeuten führte. Mit Tetrachlorkohlenstoff gelang es, unter Verzicht auf die sonst üblichen Bombenrohrmethoden in der Apparatur von H.Funk und W.Weiß nach der folgenden Vorschrift in einem Ansatz größere Mengen von Tantal(V)oxid in das Pentachlorid umzuwandeln. Das Rohprodukt mußte noch anschließend der Reinigungssublimation in einer dafür entwickelten Apparatur unterworfen werden.

20 g trockenes, staubfeines Tantal(V)oxid werden in das Reaktionsrohr a der Apparatur nach H.Funk und W.Weiß [24] (Abb. 1) gebracht; der Kugelschliff d des Rohres wird mit etwas konzentrierter Schwefelsäure gedichtet. In den Zwei-

---

x) Der Firma Hermann C. Stark, Goslar, die das Ausgangsmaterial kostenlos zur Verfügung gestellt hat, sei herzlich gedankt.

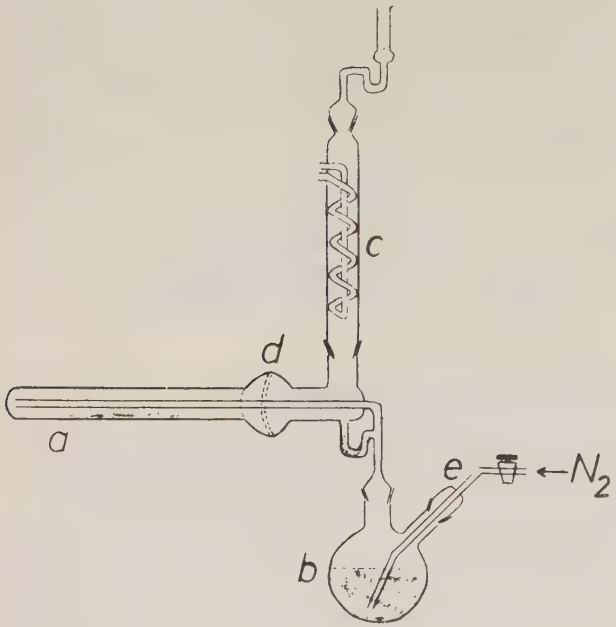

Abb. 1

halskolben b mit Einleitungsrohr e werden 150 - 200 ml über Phosphorpentoxid destillierter Tetrachlorkohlenstoff p.a. gefüllt. Anschließend wird so lange trockener Stickstoff durch das Einleitungsrohr e am Kolben b eingeleitet, bis alle Luft aus der Apparatur verdrängt ist. Schließlich wird das Reaktionsrohr a langsam mit einem Röhrenofen angeheizt und der Tetrachlorkohlenstoff im Kolben b unter ständigem Durchleiten von Stickstoff zum Sieden erhitzt. Die Temperatur des Röhrenofens wird langsam gestei-

gert, bis die Reaktion einsetzt. Die Temperatur des Ofens wird nun so einreguliert, daß die Reaktion zwar stetig, jedoch nicht zu schnell abläuft. Durch elektrische Heizung am Kolben b sorgt man dafür, daß im Kühler c ständig genügend Tetrachlorkohlenstoff kondensiert, um das Chlorid in den Kolben b zu spülen. Ist alles Oxid im Verbrennungsrohr a umgesetzt, so werden die Heizquellen abgestellt. Zur Vertreibung des Phosgens, das gemäß der Gleichung $5CCl_4 + Ta_2O_5 = 2TaCl_5 + 5COCl_2$ bei der Reaktion entsteht, wird die Apparatur weiterhin mit Stickstoff durchspült. Sodann wird der Kolben b an eine Destillationsapparatur angeschlossen und der Tetrachlorkohlenstoff vorsichtig unter Normaldruck abdestilliert. Zum Schluß wird nach Entfernen der Heizquelle der letzte Rest an der Wasserstrahlpumpe unter Ausschluß von Feuchtigkeit abgezogen. Im Kolben bleibt ein kristalliner Rückstand, der noch gereinigt werden muß.

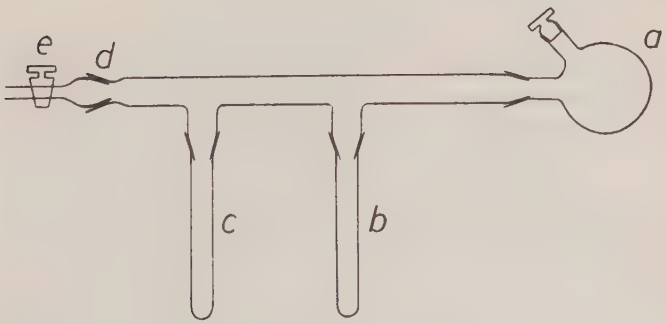

Abb. 2

Zur Reinigungssublimation des rohen Tantal(V)chlorids wurde die in Abb. 2 gezeigte Apparatur entwickelt. Das Rohprodukt wird aus dem Zweihalskolben a größtenteils in den ersten Kühlfinger b , zum geringeren Teil in den zweiten Kühlfinger c sublimiert. Zur weiteren Sublimation werden die Kühlfinger b bzw. c anstelle des Zweihalskolbens auf die

Apparatur gesteckt und durch neue Vorlagen ersetzt. Zu Beginn der Sublimation wird die Apparatur mehrmals evakuiert und dann mit über Magnesiumperchlorat getrocknetem Stickstoff gefüllt. Schließlich wird nochmals evakuiert (ca. 2 mm bis 4 mm Hg) und der Hahn e geschlossen, um zu vermeiden, daß während der Sublimation beträchtliche Mengen von Tantal(V)chlorid in die Pumpe entweichen. Mit fächelnder Flamme treibt man dann das Chlorid in die Vorlage. Zwischendurch wird der Prozeß mehrmals unterbrochen, um erneut zu evakuieren. Da das Tantal(V)chlorid sehr feuchtigkeitsempfindlich ist, dürfen diese Operationen nur mit sehr sorgfältig getrockneten Geräten ausgeführt werden.

Bei einem Einsatz von 20 g Tantal(V)oxid wurden 23,5 g mehrfach sublimiertes Chlorid erhalten, entsprechend einer Ausbeute von 72,5 %. Es konnte aber auch die doppelte oder dreifache Menge Oxid in einem Ansatz mit gleich guter Ausbeute in das Chlorid umgewandelt werden.

2.) Darstellung des Esters

Die Abb. 3 veranschaulicht die zur Darstellung des Esters verwendete Apparatur, die im folgenden kurz erläutert werden soll: Als Reaktionsgefäß dient ein Einliter-Vierhalskolben, der mit Einleitungsrohr e , KPG-Rührer f , Tropftrichter g und einem Ableitungsrohr h nebst zwei Trokkentürmen i_1 und i_2 ausgerüstet ist. Dem Einleitungsrohr ist zur Trocknung von Ammoniak und Stickstoff eine Gastrocknungsanlage vorgeschaltet, die aus einer Waschflasche a mit Paraffinöl als Blasenzähler, einem Trockenturm b , beschickt mit festem Kaliumhydroxid, und vier 50 cm langen Rohren c_1 - c_3, d besteht. Die ersten drei Trockenrohre c_1 - c_3 sind mit einer Mischung aus frisch geglühtem Calciumoxid und trockenem Natronkalk gefüllt; Rohr d enthält blanken Natriumdraht. Zur Filtration der Reaktionslösung wird an das Einleitungsrohr e statt der Trockenanlage eine Druckfilternutsche a (Abb. 4) angeschlossen, die auf einem 500 ml-Zweihalstropftrichter b sitzt. Vom zweiten Hals des Tropftrichters führt über Trockenröhrchen und Trockentürme

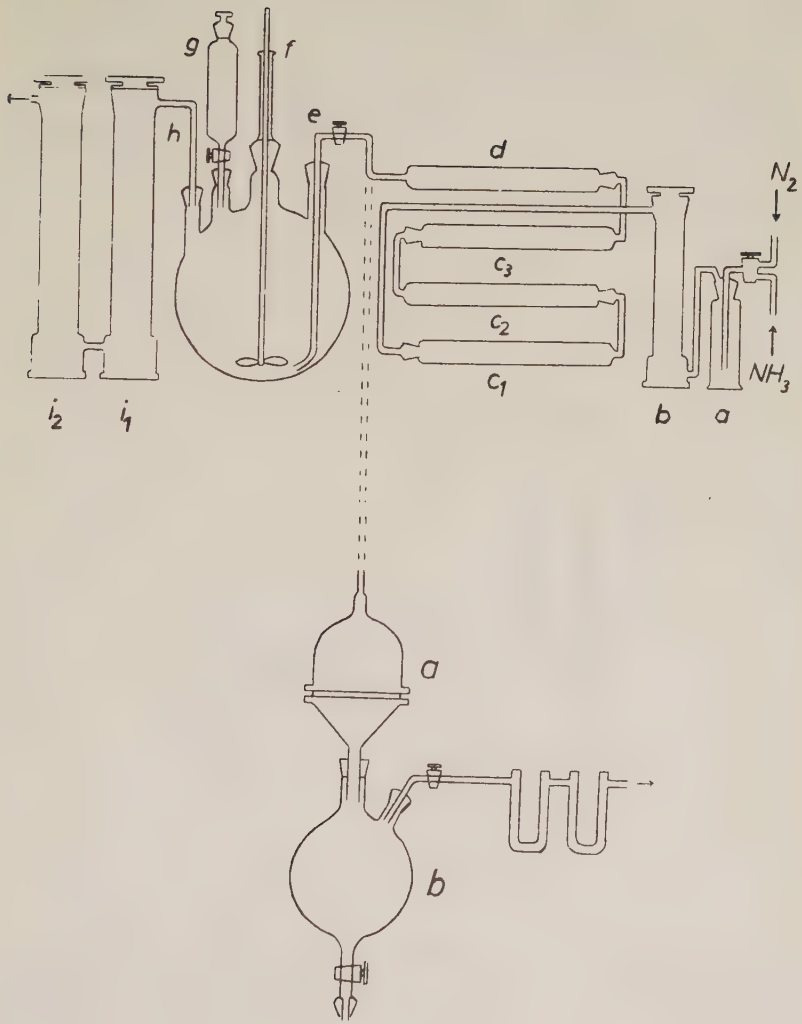

Abb. 3 und 4

eine Saugleitung zur Wasserstrahlpumpe. Diese Anordnung gestattet es, die Reaktionslösung aus dem Reaktionskolben unter weitgehendem Ausschluß von Luftfeuchtigkeit in den Zweihalstropftrichter zu filtrieren. Nach dem Absaugen wird der

Tropftrichter mit der klaren Lösung auf den einen Arm des dreiarmigen Destillationsaufsatzes der Destillationsapparatur (Abb. 5) gebracht. Durch kontinuierliches Zufließen der benzolischen Esterlösung in das Kölbchen a und Verdampfen des Benzols im Vakuum wird der Ester konzentriert und schließlich ganz von Benzol befreit. Danach wird der Tropftrichter b entfernt, und der Ester kann in der gleichen Apparatur im Vakuum destilliert werden.

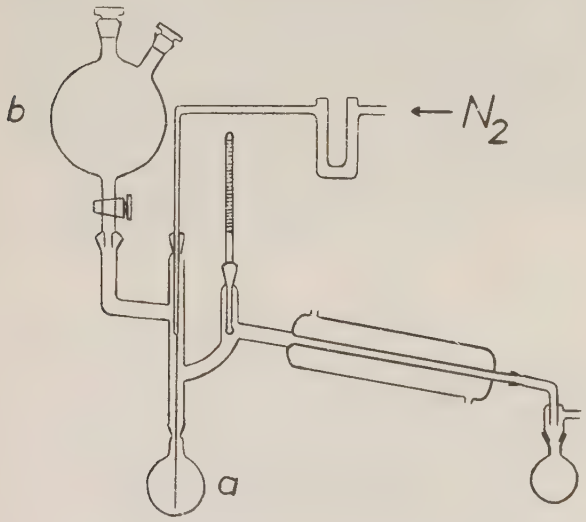

Abb. 5

Zur Darstellung des Esters werden in dem Vierhalskolben unter Stickstoff 21,7 g Tantal(V)chlorid in 400 ml absolutem Benzol suspendiert. Zu dieser Suspension werden unter Eiskühlung und ständigem Rühren 50 ml nach H.Lund und J.Bjerrum [25] entwässertes Äthanol aus dem Tropftrichter zugegeben, worauf alles Chlorid als Chloroester in Lösung geht. Anschließend wird diese Lösung mit trockenem Ammoniakgas gesättigt. Dabei bildet sich ein dicker Niederschlag von Ammoniumchlorid, der dann mit der Druckfilternutsche abfiltriert wird. Die farblose Esterlösung wird in der Destilla-

tionsapparatur, wie beschrieben, portionsweise eingedampft. Es wird ein schwach gelbes Öl erhalten, das durch Destillation im Vakuum eine farblose wasserklare Flüssigkeit ergibt: Ausbeute 70 %. Der reine Tantal(V)-säure-pentaäthylester ist jahrelang bei Zimmertemperatur im sorgfältig verschlossenen Kolben haltbar.

III. DIE HYDROLYSE DES TANTAL(V)-SÄURE-PENTAÄTHYLESTERS

1.) Apparatur und Versuchsdurchführung

a) Beschreibung der Apparatur

Für die Hydrolyse des Tantal(V)-säure-äthylesters in Gegenwart starker und schwacher Basen wurde eine von K.F.Jahr und J.Fuchs [26] entwickelte Apparatur benutzt, die sich bei Untersuchungen an verschiedenen Metallsäureestern bestens bewährt hat. Reaktionsgefäße mit Frittenboden waren unbrauchbar, da die Hydrolyseprodukte nur in konzentrierter Kalilauge oder 45 %iger Flußsäure löslich sind; an ihrer Stelle wurden Zentrifugengläser verwendet. Folgende Anordnung gestattet es, alle nötigen Operationen unter weitgehendem Ausschluß von Luftfeuchtigkeit und Kohlendioxid auszuführen (Abb. 6):

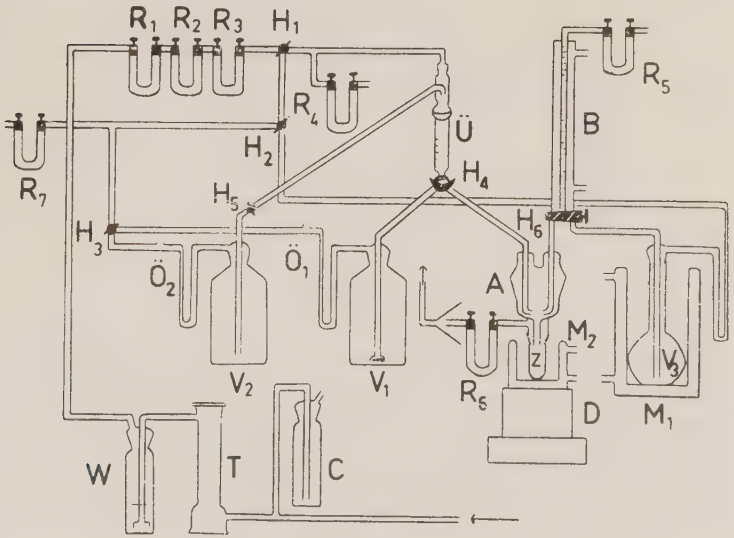

Abb. 6

Ein regulierbarer Druckluftstrom passiert nacheinander den mit Natronkalk und geglühtem Calciumoxid gefüllten Trockenturm T , die mit konzentrierter Schwefelsäure beschickte Gaswaschflasche W sowie die drei Trockenrohre R_1 - R_3 , die festes Kaliumhydroxid, Kieselgel und Magnesiumperchlorat enthalten. Sind die Dreiweghähne H_1 , H_2 , H_3 und H_4 entsprechend eingestellt und wird die Öffnung $Ö_1$ mit dem Finger geschlossen, so drückt der von Feuchtigkeit und Kohlendioxid befreite Luftstrom aus der Vorratsflasche V_1 Esterlösung in das grob kalibrierte Überlaufgefäß Ü . Wird $Ö_1$ geöffnet und gleichzeitig der Hahn H_4 umgestellt, so fließt bei geöffnetem Trockenrohr R_4 die abgemessene Esterlösung in das Zentrifugengläschen Z . Wird H_4 wieder geschlossen, H_3 umgestellt und der Hahn H_5 geöffnet, so steigt aus der Vorratsflasche V_2 Spülflüssigkeit in das Überlaufgefäß Ü . Die Menge des Lösungsmittels wird reguliert, indem die Öffnung $Ö_2$ wie bei $Ö_1$ nach Bedarf mit dem Finger zugedrückt wird. Hahn H_4 wird nun wieder in Richtung des Reaktionsgefäßes Z geöffnet; das Spülmittel läuft ab und befördert gleichzeitig Reste der Esterlösung aus dem Vorstoß A in das Zentrifugenglas Z .

Um eine abgemessene Menge Base-Wasser-Lösung aus dem 100 ml-Meßkolben V_3 in das Reaktionsgefäß Z zu füllen, wird Dreiweghahn H_1 nach allen Seiten geöffnet und Dreiweghahn H_2 so gedreht, daß nur der Weg zum Gefäß V_3 frei ist. Verschließt man das Trockenrohr R_4 mit dem Finger, so wird bei geöffnetem Bürettenhahn H_6 Base-Wasser-Lösung in die Bürette B gedrückt. Selbstverständlich müssen die Hähne H_4 und H_5 geschlossen sein. Durch Umstellen des Bürettenhahns H_6 kann die bis zum Hahn kalibrierte Bürette B in das Reaktionsgefäß Z entleert werden. Anschließend werden Lösungsreste aus dem Ablaufrohr der Bürette mit einem Gummibällchen bei R_5 in den Vorstoß A gedrückt und von dort - wie oben beschrieben - mit Lösungsmittel aus V_2 in das Reaktionsgefäß Z gespült. Um den Vorstoß A und die angrenzenden Apparateteile zu trocknen, läßt man den Luftstrom bei geschlossenem Trockenrohr R_4 über H_1 und H_4 durch den Vorstoß A streichen. Von da leitet man die Luft entweder über ein seitliches Ansatzrohr und das Trockenrohr R_5

in die Absaugleitung ab, oder man schließt R_6 und öffnet H_6 und R_5 und kann so die Bürette B trocknen. Um bei all diesen Operationen eventuell auftretenden Überdruck zu vermeiden, ist vor den Trockenturm T als Überdruckventil eine fast vollkommen mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllte Waschflasche C geschaltet.

Damit man die Base-Wasser-Lösung in der 3 ml-Mikrobürette unabhängig von größeren Schwankungen der Raumtemperatur genau abmessen kann, sind Bürette und Meßkolben mit entsprechenden Mantelgefäßen versehen, durch die ein Thermostat Wasser von 20°C pumpt. Teilweise müssen die Reaktionen im Reaktionsgefäß Z bei erhöhter Temperatur ablaufen. Auch hier sorgt ein weiteres Mantelgefäß M_2, das von einem zweiten Thermostaten gespeist wird, für die gewünschte Temperatur. Ein regulierbarer Magnetrührer D durchmischt die Reaktionspartner im Zentrifugenglas mit einem teflonüberzogenen Magnetstab. An das Trockenrohr R_7 ist ein großer Trichter angeschlossen, der mit einem Umhang aus Plastikfolie versehen ist. In dieser einfachen Trockenkammer kann man in einem feuchtigkeits- und kohlendioxidfreien Luftstrom aus der Apparatur Operationen bei möglichst niedriger Luftfeuchtigkeit vornehmen.

b) Versuchsdurchführung

Als Reaktionsgefäße dienen dickwandige Zentrifugengläser von etwa 10 ml Inhalt, die sorgfältig getrocknet und ausgewogen, mit einem Schliffstopfen verschlossen (NS 14,5) im Exsikkator über Kieselgel aufbewahrt werden. Zur Durchführung einer Fällung wird das Zentrifugenglas samt Magnetstäbchen an den Vorstoß A angeschlossen. Soll die Reaktion bei erhöhter Temperatur ablaufen, so wird das Mantelgefäß daruntergesetzt. Als Heizflüssigkeit dienen Alkohol oder Wasser. Reaktionsgefäß und Mantelgefäß werden mit dem Magnetrührmotor D am Vorstoß A festgeklemmt. Eventuell in die Apparatur eingedrungene Feuchtigkeit wird mit trockener Druckluft entfernt. Dann werden etwa 2,0 - 3,0 ml der auf 20°C temperierten Base-Wasser-Lösung in der Bürette genau abgemessen und in das Zentrifugenglas gegeben. Anschließend spült man mit etwa

1,5 ml Lösungsmittel nach und schaltet den Rührmotor ein. Im Überlaufgefäß werden 2,5 ml Esterlösung abgemessen und langsam unter kräftigem Rühren in die gut vorgewärmte Base-Wasser-Lösung eingetropft, wobei je nach den Bedingungen mehr oder weniger schnell sich flockige Niederschläge bilden. Es wird nochmals mit 1,5 ml Waschlösung gespült und einige Zeit zur Vervollständigung der Fällung weitergerührt. Schließlich wird der Rührmotor mit dem Mantelgefäß entfernt, das Zentrifugenglas vom Vorstoß abgenommen und schnell mit dem Schliffstopfen verschlossen. Unter dem Trichter wird dann im trockenen und kohlendioxidfreien Luftstrom das Magnetstäbchen schnell mit einer Pinzette aus dem Zentrifugenglas entfernt. Da der Teflonüberzug des Rührstäbchens von dem Lösungsmittelgemisch gut benetzt wird, sind die am Stäbchen haftengebliebenen Substanzmengen so gering, daß sie vernachlässigt werden können. Der Niederschlag wird im verschlossenen Reaktionsgefäß scharf abzentrifugiert. Die überstehende Lösung zeigt je nach den Fällungsbedingungen und der verwendeten Base mehr oder weniger Opaleszenz, die in manchen Fällen durch sehr langes und scharfes Zentrifugieren beseitigt werden kann. Anschließend wird die Lösung durch schnelles Dekantieren unter dem als Trockenkammer dienenden Trichter vom Bodenkörper abgetrennt.

Da alle auf diese Weise dargestellten Tantalate sehr hartnäckig überschüssige Base aus der Lösung adsorbierten, mußten die erhaltenen Substanzen mehrmals gewaschen werden. Dazu wurde die Substanz mit 5 ml eines geeigneten wasserfreien Lösungsmittels im Zentrifugenglas 10 Minuten auf der Schüttelmaschine behandelt. Anschließend wurde klarzentrifugiert (etwa 10 - 15 Minuten) und das Lösungsmittel abgegossen. Dieser Vorgang mußte etwa 8 - 12-mal wiederholt werden, um die Substanz von adsorbierter überschüssiger Base restlos zu befreien. Den Fällungsprodukten hing meist auch noch etwas Tantalester an, der aber schon nach einmaligem Schütteln herausgelöst war. Zum Schluß wurde noch einmal mit Äther gewaschen und im Exsikkator je nach der vorliegenden Substanz im Vakuum oder bei Normaldruck über Kieselgel getrocknet. Die trockenen Substanzen wurden in den Zentrifugengläschen ausgewogen.

Bei der Reinigung wird tatsächlich nur adsorptiv anhaftende Base von chemisch gebundener getrennt und nicht etwa das Salz vom Lösungsmittel unter Freisetzung von Base zersetzt (Solvolyse): Wird nämlich der Basegehalt der Waschlösung nach dem Ausschütteln titriert und die Zahl der verbrauchten Milliliter gegen die laufende Anzahl der Waschvorgänge aufgetragen, so erhält man charakteristische, zunächst sehr steil abfallende Kurven, die dann in eine Gerade parallel zur Abszisse einmünden (Abb. 7).

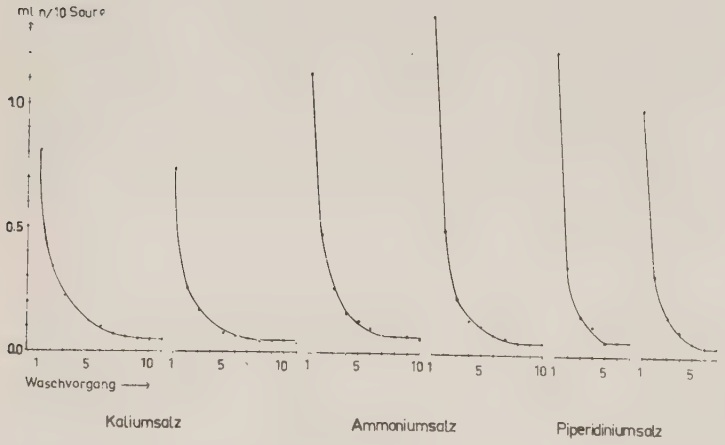

Abb. 7

Man findet frühestens vom siebenten oder achten Auswaschen an einen konstanten Säureverbrauch. Die Basekonzentrationen der Waschflüssigkeiten sinken nicht ganz auf Null. Das rührt offenbar daher, daß die Tantalate in den benutzten Lösungsmitteln etwas löslich sind; denn das analytisch ermittelte Base-Säure-Verhältnis bleibt bei Substanzen, deren Waschflüssigkeiten einen gleichbleibenden Säureverbrauch

zeigen, auch nach weiterem Waschen unverändert. Die Fällungsprodukte werden also nicht etwa durch die Reinigung mit organischen Lösungsmitteln zerstört.

Auch bei Tantalaten flüchtiger Basen hat sich diese milde Reinigungsmethode als günstig erwiesen, während das Aufbewahren im Vakuum über Kieselgel selbst bei Zimmertemperatur teilweise zu baseärmeren Verbindungen führte, durch Trocknen bei Normaldruck über Kieselgel dagegen die adsorbierte Base nur unvollständig abgetrennt wurde, was sich dann durch undefinierbare und sehr schwankende Base-Säure-Verhältnisse bemerkbar machte.

c) Bereitung der Esterlösung

Als Ausgangslösung wurde für alle Versuche (sofern nichts anderes vermerkt) eine 0,20 - 0,23 molare Lösung von Tantal(V)-säure-pentaäthylester in Testbenzin verwendet. Testbenzin vom Kp. 90 - 100°C wurde zur Absolutierung über Phosphorpentoxid am Rückfluß gekocht und abdestilliert. Die letzten Feuchtigkeitsspuren wurden durch Natriumdraht entfernt. Mit einer sorgfältig getrockneten Pipette wurden 8 g Ester dem Vorratsgefäß entnommen und schnell in das Schliffgefäß V_1 (Abb. 6) gegeben, das 100 ml wasserfreien Benzins enthielt. Durch kurzes Umschütteln konnte man den Ester schnell und ohne Rückstand auflösen. Auf diese Weise bereitete Lösungen waren meist völlig klar; gelegentlich auftretende geringfügige Trübungen von Tantalpentoxid setzten sich schnell ab. Außerdem verhinderte eine Glasfritte (G 3 ca. 15 mm Ø) an dem in V_1 eintauchenden Rohr, daß Niederschläge aus V_1 in das Reaktionsgefäß Z gelangten.

2.) Hydrolyse in Gegenwart verschiedener Basen

a) Hydrolyse in Gegenwart von Kaliumhydroxid

Als Fällungsreagenz wurden 0,4 - 0,5 molare alkoholische Lösungen von Kaliumhydroxid verwendet, denen ungefähr 500 - 1000 mg Wasser pro 100 ml Lösung zugewogen wurden.

Als Spülmittel diente nach Lund und Bjerrum [25] entwässertes Äthanol. Es mußte bei 50°C gearbeitet werden, da bei Zimmertemperatur die Fällung ausblieb oder nur sehr gering war. Wenn die Reaktionspartner bei dieser Temperatur zusammengebracht wurden, so setzte die Fällung sehr zögernd ein und zog sich über einige Zeit gleichsam in Intervallen hin. Es resultierten teilweise recht unterschiedlich aussehende Produkte: gelig durchscheinende, voluminöse Fällungen, die sich sehr schwer absetzten oder den ganzen Inhalt des Reaktionsgefäßes erstarren ließen und sich thixotrop verhielten oder mehr undurchsichtige weiße, pulvrige Substanzen, die sich leichter absetzten.

Teilweise konnte selbst bei erhöhter Temperatur die Fällung ganz ausbleiben, oder es schied sich nur wenig gelbes Öl ab. Das geschah beispielsweise, wenn zu der 0,5 m alkoholischen KOH-Lösung nur sehr wenig oder gar kein Wasser zugewogen wurde. Da aber der Gehalt an KOH in den festen Kaliumhydroxidplätzchen (Merck p.a.) titrimetrisch zu 86,04 % bestimmt wurde und der Gehalt an Verunreinigungen weit unter 1 % liegt, enthielt so eine Probe etwa 15 mg Wasser. Diese Wassermenge wäre eigentlich groß genug gewesen, um eine deutliche Fällung zu geben.

Nachdem der Fällungsvorgang beendet war, wurde klarzentrifugiert und die überstehende Lösung, die deutliche Opaleszenz zeigte, abdekantiert. Diese Lösung enthielt stets noch mehr oder weniger große Mengen Tantalester und überschüssige Base; wurde nämlich etwas Wasser zugefügt, so bildete sich spontan ein Niederschlag.

Die Fällungsprodukte enthielten noch große Mengen KOH adsorbiert, die durch Schütteln mit Alkohol ausgewaschen werden mußten. Dazu wurde jede Probe mindestens 8- 10mal mit je 5 ml Äthanol 10 Minuten geschüttelt. Die Änderung der Basekonzentration in Abhängigkeit von der Anzahl der Waschvorgänge wurde titrimetrisch kontrolliert. Zum Schluß wurde einmal mit Äther gewaschen und über Kieselgel im Vakuumexsikkator getrocknet. Die Fällungsprodukte wurden im Zentrifugengläschen ausgewogen und dann analysiert.

Bei verschiedenen Ansätzen wurden folgende Analysenwerte erhalten:

Tabelle 1

Ansatz	Ta_2O_5 %	K_2O %	Base-Säure-Verhältnis
1	75,76	12,13	1 : 1,331
2	76,08	11,90	1 : 1,362
3	76,10	12,02	1 : 1,350
4	75,93	12,14	1 : 1,333
5	75,56	12,34	1 : 1,305
6	75,73	12,28	1 : 1,314
7	75,92	11,71	1 : 1,381
8	75,40	12,02	1 : 1,337
9	75,95	11,96	1 : 1,354
10	75,84	11,84	1 : 1,366
Mittelwert:	75,83	12,03	1 : 1,343

Die in der Tabelle zu Gruppen zusammengefaßten Ansätze wurden jeweils mit verschiedenen Mengen gleicher Base-Wasser-Lösungen gefällt und unter gleichen Bedingungen getrocknet. Das Analysenergebnis der einzelnen Proben ist unabhängig davon, ob die Substanzen gelig oder mehr pulvrig ausgefallen waren.

b) Hydrolyse in Gegenwart von Piperidin

Zunächst wurde versucht, Tantalester mit einer 0,4 molaren wasserhaltigen Piperidinlösung zu hydrolysieren. Die Reagenzlösung wurde bereitet, indem man 4 ml über KOH getrocknetes Piperidin in 50 ml absolutem Dioxan auflöste und 700,4 mg Wasser zuwog. Diese Mischung wurde mit absolutem Testbenzin zu 100 ml aufgefüllt. In vier Ansätzen wurden 2,5 ml 0,2 molarer testbenzinischer Esterlösung bei Zimmertemperatur zu 3,0 und 2,7 ml obiger Base-Wasser-Lösung gegeben, mit etwa 5 ml Testbenzin wurde nachgespült. Nach kurzer Zeit beobachtete man eine Trübung, die sich bald in

eine grobflockige Fällung umwandelte. Das Fällungsprodukt setzte sich relativ leicht ab, die überstehende klare Lösung enthielt großen Baseüberschuß sowie überschüssigen Ester. Die abzentrifugierten Proben wurden 7mal mit absolutem Alkohol und einmal mit Äther gewaschen, im Vakuum über Kieselgel getrocknet und analysiert.

Tabelle 2

Ansatz	Ta_2O_5 %	$(Pip.H)_2O$ %	Base-Säure-Verhältnis
1	77,41	4,64	1 : 7,11
2	78,14	4,62	1 : 7,21
3	77,12	4,45	1 : 7,39
4	77,39	4,37	1 : 7,54
Mittelwert:	77,51	4,52	1 : 7,31

Wie Tabelle 2 zeigt, enthielten diese Produkte überraschenderweise nur sehr wenig Piperidin, obwohl die Basekonzentration in der zugesetzten Wasserlösung genau so groß war wie bei den Versuchen mit Kaliumhydroxid. Ebenso war die zugesetzte Wassermenge von 21 bzw. 18,9 mg in der gleichen Größenordnung wie bei den meisten übrigen Hydrolyseversuchen.

Diese extrem niedrigen Werte lassen sich nur erklären, wenn man annimmt, daß es sich bei diesem Hydrolyseprodukt um eine Halbesterverbindung handelt. Diese Annahme wird durch einige bemerkenswerte Eigenschaften der Verbindung unterstützt. Aus den vereinigten alkoholischen Waschlösungen, mit denen die Proben von anhaftendem Piperidin gereinigt wurden, konnten mit Wasser in der Siedehitze geringe Mengen Tantal(V)oxidhydrat ausgefällt werden. Das beweist, daß die Substanz in absolutem Alkohol etwas löslich ist. Eine so hohe Alkohollöslichkeit konnte bei keinem anderen Fällungsprodukt nachgewiesen werden.

Ferner rochen die basearmen Proben typisch esterartig. Der Geruch war dem des reinen Tantalsäure(V)äthylesters sehr

ähnlich. Eigenartigerweise löste sich die Substanz leicht in heißem Benzoylchlorid unter starker Verfärbung der Lösung nach grün bis braun. Wahrscheinlich werden dabei die Äthoxylgruppen der Halbesterverbindung durch Chloratome ausgetauscht. Fügt man nämlich zu einer solchen Lösung wasserhaltigen Tetrachlorkohlenstoff zu, so scheiden sich durch Hydrolyse aus der anfangs zwar stark verfärbten, aber klaren Lösung Flocken von Tantal(V)oxidhydrat aus. Setzt man dagegen Äthanol zu, so bleibt die Lösung klar. Vermutlich bildet sich durch Alkoholyse ein Chloroester.

Dieser basearme Halbester ließ sich in einfacher Weise weiterverseifen, indem er mit einer siedenden wäßrigen Piperidinlösung behandelt wurde. Erstaunlicherweise löste sich dabei die gesamte Substanz leicht auf. Wurde zu der völlig klaren Lösung viel Dioxan zugesetzt, so erhielt man eine feinverteilte, sich langsam absetzende weiße Fällung (Tab. 3, Ansatz 1), die in heißer wäßriger Piperidinlösung wiederum leicht löslich war. Zur gleichen Verbindung konnte man auch ohne Isolierung des Zwischenprodukts gelangen; man ließ die Esterlösung mit der Base-Wasser-Mischung in einem Kolben unter Bildung des Halbesters reagieren, fügte eine wäßrige Piperidinlösung dazu und dampfte vorsichtig die organische Phase ab, wobei das Zwischenprodukt wieder in Lösung ging (Tab. 3, Ansatz 2). Es war auch möglich, auf die Bildung des Halbesters als Zwischenstufe ganz zu verzichten und den Tantal(V)ester direkt in wäßriger Piperidinlösung umzusetzen. Dazu wurde reiner Tantal(V)äthylester in wasserfreiem Piperidin aufgelöst und die benötigte Menge Wasser hinzugefügt. Dabei bildete sich in der Kälte ein schleimiger Niederschlag, der sich in der Hitze spielend leicht wieder löste. Wurde die Lösung wieder abgekühlt, so blieb sie klar und vollkommen beständig. Genügende Mengen Dioxan fällten auch aus einer solchen Lösung Piperidiniumtantalate aus (Tab. 3, Ansatz 3). Alkohol oder Mischungen von Alkohol und wenig Benzin oder Äther waren als Fällungsreagenzien ungeeignet, da mit diesen Lösungsmitteln nur Öle freigesetzt wurden.

Auch die aus wäßriger Lösung dargestellten Tantalate adsor-

bierten größere Mengen Piperidin und mußten gereinigt werden. Dazu wurden die Substanzen dreimal mit Dioxan, zehn- bis zwanzigmal mit Benzin und einmal mit Äther gewaschen. Anschließend wurde im Vakuum über Kieselgel bei Zimmertemperatur oder bei 45°C getrocknet. Bei drei Ansätzen wurden folgende Analysenwerte gefunden:

Tabelle 3

Ansatz	Ta_2O_5 %	$(Pip.H)_2O$ %	Base-Säure-Verhältnis
1[x]	76,44	13,65	1 : 2,387
	76,31	13,59	1 : 2,392
Mittelwert:	76,37	13,62	
2[xx]	79,86	14,25	1 : 2,386
	78,87	14,05	1 : 2,398
	80,57	14,39	1 : 2,384
	79,46	14,15	1 : 2,390
	80,23	14,16	1 : 2,414
Mittelwert:	79,80	14,20	1 : 2,393
3[xx]	76,59	16,40	1 : 1,989
	76,76	16,53	1 : 1,978
	76,58	16,34	1 : 1,996
Mittelwert:	76,64	16,42	1 : 1,987
	77,67[xxx]	16,47[xxx]	1 : 2,009[xxx]
Mittelwert:			1 : 1,993

x) Im Vakuum bei Zimmertemperatur getrocknet.

xx) Im Vakuum bei ca. 45°C getrocknet.

xxx) Mehrere Tage im Vakuum über Kieselgel bei 50°C getrocknet.

Wie die Ergebnisse zeigen, wurden bei zwei Ansätzen Produkte gleichen Base-Säure-Verhältnisses erhalten, während bei einem dritten Ansatz aus einer an Piperidin konzentrierteren Lösung ein basischeres Salz isoliert wurde, das tagelang im Vakuum bei 50°C aufbewahrt werden konnte, ohne sich nennenswert zu verändern. Unter dem Mikroskop sah dieses Salz kri-

stallähnlich aus. Ein Debye-Scherrer-Diagramm fiel jedoch negativ aus: Es handelt sich bei der Substanz offenbar um ein Glas.

Unter gewissen Bedingungen gelang auch die vollständige Hydrolyse des Tantalsäureäthylesters in einem o r g a n i s c h e n Lösungsmittelgemisch, das Piperidin und nur wenig Wasser enthielt. Als Fällungsreagenz verwendete man eine 4 molare benzinische Piperidinlösung, der man auf 100 ml 795,3 mg Wasser zuwog. Auf einen Zusatz von Dioxan konnte man verzichten, da die Mischung aus 40 ml Piperidin und etwa 60 ml Testbenzin das zugewogene Wasser mühelos auflöste. Zu 5 ml dieser Lösung wurden bei 70°C etwa 2,5 ml der Esterlösung gegeben, worauf sich sofort ein flockiger farbloser Niederschlag bildete, der sich leicht absetzte. Die Niederschläge wurden abzentrifugiert und 5mal mit absolutem Testbenzin auf der Schüttelmaschine gewaschen. Schließlich wurde mehrere Stunden bei 56°C im Vakuum über Kieselgel getrocknet. Das Base-Säure-Verhältnis dieses Salzes (Tab. 4, Ansatz 1 - 4) stimmt mit dem Verhältnis des aus wäßriger Lösung erhaltenen Salzes (Tab. 3, Ansatz 1 u. 2) überein. Damit also die Hydrolyse von Tantalsäureester in Gegenwart von Piperidin in einem organischen Lösungsmittel nicht auf der Stufe eines Halbestersalzes stehenbleibt, muß die Reaktion bei erhöhter Temperatur ablaufen. Das allein genügt noch nicht, denn ein Fällungsversuch bei 70°C mit der

Tabelle 4

Ansatz	Ta_2O_5 %	$(Pip.H)_2O$ %	Base-Säure-Verhältnis
a	78,9	11,1	1 : 3,02
1	79,42	14,75	1 : 2,387
2	78,51	14,78	1 : 2,369
3	79,79	13,98	1 : 2,400
4	77,86	14,06	1 : 2,353
Mittelwert:	78,89	14,34	1 : 2,377

ursprünglichen 0,4 molaren Piperidinlösung führte nur zu einem Salz mit dem Base-Säure-Verhältnis von 1 : 3 (vgl. Tab. 4, Ansatz a). Erst mit einer zehnfach konzentrierten Baselösung (4 m) kam man bei möglichst ganz geringem Esterüberschuß zu den Substanzen, deren Analysenergebnisse Tabelle 4 wiedergibt.

Tantalate mit dem Base-Säure-Verhältnis 1 : 2 erhielt man, wenn mit Wasserüberschuß gearbeitet wurde und sich durch das Spülbenzin etwas Wasser abschied. Sofort fiel die anfangs flockige Fällung zusammen und bildete eine teigige Masse. Schüttelte man dieses Produkt mit Dioxan, so resultierte ein glasiges Pulver, ähnlich dem aus wäßriger Lösung erhaltenen Salz (Tab. 3, Ansatz 3).

c) Hydrolyse in Gegenwart von Ammoniak

Als Fällungsreagenz wurde eine an Ammoniak gesättigte Chloroformlösung benutzt, der eine genügende Menge Wasser zugewogen wurde. Um eine Entmischung zwischen Wasser und Chloroform zu vermeiden, wurden etwa 80 - 90 ml der Lösung mit absolutem Äthanol zu 100 ml aufgefüllt. Wurden bei Zimmertemperatur zu 2,5 ml einer ungefähr 0,2 molaren Tantalesterlösung 3 ml der Base-Wasser-Lösung gegeben und mit 5 ml Testbenzin nachgespült, so bildete sich sofort ein weißer flokkiger Niederschlag, der sich nur schwer absetzte. Die abzentrifugierten Produkte wurden 7 - 10mal mit je 5 ml über Kaliumcarbonat getrocknetem Chloroform 5 Minuten geschüttelt. Die Abnahme der Ammoniakkonzentration in den Waschlösungen wurde titrimetrisch verfolgt. Auch hier erhielt man wieder die charakteristischen Kurven, die in eine Gerade parallel zur Abszisse einmünden, da die Lösungen der letzten Waschvorgänge einen konstanten Säureverbrauch haben. Zum Schluß wurde einmal mit Äther gewaschen und über Kieselgel bei Normaldruck und Zimmertemperatur getrocknet. Die Analyse dieser Substanzen führte zu den in Tabelle 5 wiedergegebenen Ergebnissen. Die zu Gruppen zusammengefaßten Ansätze wurden unter gleichen Bedingungen dargestellt und getrocknet.

Tabelle 5

Ansatz	Ta_2O_5 %	$(NH_4)_2O$ %	Base-Säure-Verhältnis
1	79,86	4,19	1 : 2,244
2	80,54	4,29	1 : 2,215
3	80,92	4,30	1 : 2,213
4	81,16	4,20	1 : 2,217
5	81,15	4,30	1 : 2,225
6	79,86	4,16	1 : 2,256
7	80,07	4,17	1 : 2,267
8	81,42	4,15	1 : 2,309
9	79,58	4,23	1 : 2,219
Mittelwert:	80,51	4,22	1 : 2,2405

Da Ammoniak eine leicht flüchtige Base ist, lag es nahe, die Fällungsprodukte nur einmal mit Äther zu waschen und das überschüssige noch anhaftende Ammoniak durch Aufbewahren im Vakuum über Kieselgel bei Zimmertemperatur zu entfernen. Die so behandelten Substanzen waren baseärmer, wie die Analysenergebnisse in Tabelle 6 zeigen.

Tabelle 6

Ansatz	Ta_2O_5 %	$(NH_4)_2O$ %	Base-Säure-Verhältnis
1	85,78	4,02	1 : 2,520
2	84,93	3,87	1 : 2,593
3	85,34	3,99	1 : 2,519
4	85,23	3,96	1 : 2,536
5	84,74	3,94	1 : 2,533
6	83,65	3,88	1 : 2,545
7	85,08	3,90	1 : 2,570
Mittelwert:	84,96	3,94	
8	81,66	3,79	1 : 2,541
9	81,87	3,80	1 : 2,540
Mittelwert:			1 : 2,544

Bei weiteren Hydrolyseversuchen wurde ausschließlich in alkoholischer Lösung gearbeitet. Entgegen der sonstigen Arbeitsweise wurden Ester und Base in einer Lösung vereinigt: In eine etwa 0,2 molare alkoholische Esterlösung wurde so lange trockenes Ammoniak eingeleitet, bis die Lösung ungefähr 3 molar an Base war. Zu 2,5 - 3,75 ml dieser Ester-Base-Lösung wurden 3,0 - 1,0 ml einer alkoholischen Wasserlösung gegeben, die 990,8 mg Wasser in 100 ml Lösung enthielt.

Wie schon bei der Hydrolyse des Tantalesters mit Kaliumhydroxid in alkoholischer Lösung beobachtet worden war, blieb auch bei diesen Versuchen die Fällung teilweise aus. Das geschah, wie im Falle des Kaliumhydroxids, wahrscheinlich immer dann, wenn eine bestimmte Wasserkonzentration unterschritten wurde. War jedoch die zugesetzte Wassermenge groß genug, um diese Minimalkonzentration in der Reaktionslösung zu überschreiten, so bildete sich ein Niederschlag. Dabei fiel bemerkenswerterweise sämtliches Tantal aus der Lösung aus; es konnte kein Esterüberschuß gefunden werden. Die Fällungsprodukte wurden mit Äther gewaschen und über Kieselgel im Vakuum bei Zimmertemperatur getrocknet. Die Analyse dieser Substanzen ergab ein noch kleineres Base-Säure-Verhältnis (Tabelle 7).

Tabelle 7

Ansatz	Ta_2O_5 %	$(NH_4)_2O$ %	Base-Säure-Verhältnis
1	85,31	2,81	1 : 3,572
2	85,67	2,84	1 : 3,552
3	84,77	2,80	1 : 3,566
4	84,58	2,78	1 : 3,597
5	84,36	2,77	1 : 3,585
6	84,25	2,80	1 : 3,544
Mittelwert:	84,49 x)	2,79 x)	1 : 3,569

x) ohne Ansatz 1 und 2

Dunstete man die Ansätze, bei denen nach Wasserzusatz die Fällung ausblieb, vorsichtig im Exsiccator über festem Kaliumhydroxid ein, so erhielt man glasartige harte Substanzen, die sich in Alkohol wieder lösten.

3.) Schwierigkeiten bei der basischen Hydrolyse des Tantal(V)-säure-pentaäthylesters

Bei der basischen Hydrolyse von Metallalkoxiden wurde beobachtet, daß meist das Base-Säure-Verhältnis der gebildeten Salze von der Stärke der Base abhängt. Aus Tabelle 8 erkennt man, daß auch bei der Hydrolyse des Tantalsäureäthylesters in Gegenwart von Basen ein enger Zusammenhang zwischen dem p_K-Wert der salzbildenden Base und dem Base-Säure-Verhältnis des Hydrolyseproduktes besteht.

Tabelle 8

Base	p_K-Wert	Base-Säure-Verhältnis		Bemerkungen
Ammoniak	4,75	1 : 3,569	5 : 18	Aus alkoholischer Lösung gefällt
		1 : 2,544	7 : 18	Im Vakuum getrocknet
		1 : 2,241	4 : 9	Mit Chloroform gewaschen, bei Normaldruck getrocknet
Piperidin	2,80	1 : 7,31	(5 : 36)	Bei Zimmertemperatur mit 0,4 m Piperidinlösung gefällt
		1 : 3,02	1 : 3	Bei 70°C mit 0,4 m Piperidinlösung gefällt
		1 : 2,393	5 : 12	Aus wäßriger Lösung
		1 : 2,377	5 : 12	Mit 4 m Piperidinlösung bei 70°C gefällt
		1 : 1,993	1 : 2	Aus wäßriger Lösung
Kaliumhydroxid	-	1 : 1,343	3 : 4	Aus alkoholischer Lösung mit KOH gefällt

Da aber Ammoniak und Piperidin unter verschiedenen Bedingungen Hydrolyseprodukte unterschiedlicher Base-Säure-Verhältnisse bilden, muß man annehmen, daß außer dem p_K-Wert der Base noch andere Faktoren bei der Hydrolyse von Metallsäureestern eine wichtige Rolle spielen können. Beispielsweise ist es zunächst überraschend, daß die relativ starke Base Piperidin zu einem extrem basearmen Hydrolyseprodukt führte, obwohl sie in der Reaktionslösung im Überschuß vorhanden war, während sie unter anderen Bedingungen ein ihrem p_K-Wert entsprechendes 5 : 12-Piperidiniumtantalat bilden kann. Das Ammoniumtantalat mit dem Verhältnis 7 : 18 dagegen entsteht nicht direkt in der Reaktionslösung, sondern bildet sich erst im festen Zustand aus dem 4 : 9-Salz. Alle anderen in der Tabelle 8 aufgeführten Tantalate einer Base mit verschiedenen Base-Säure-Verhältnissen sind dagegen direkt in der Lösung entstanden und haben sich nicht durch nachträgliche Umwandlung aus einem basereicheren Salz gebildet.

In diesem Abschnitt soll versucht werden, einige Gründe dafür zu diskutieren, daß die basische Hydrolyse des Tantal(V)-äthylesters teilweise beeinträchtigt wird, und Verbindungen mit abnormen Base-Säure-Verhältnissen entstehen, oder ein Niederschlag ganz ausbleibt. In solchen Fällen werden sich sogenannte Halbestersalze bilden. Hierunter hat man sich Salze vorzustellen, deren Polyanionen noch eine mehr oder minder große Zahl von Estergruppen tragen. Formal betrachtet unterscheiden sich diese Salze von den normalen Salzen dadurch, daß bei ihrem Aufbau neben Konstitutionswasser noch "Konstitutionsäther" beteiligt ist.

Um beurteilen zu können, wann die Bildung von Halbestersalzen begünstigt wird, müßte man die einzelnen Zwischenstufen, die bei der basischen Hydrolyse des Tantalesters in organischen Lösungsmitteln durchlaufen werden, genauer kennen, jedoch weiß man über den Reaktionsweg bisher sehr wenig. Es ist aber anzunehmen, daß beim ersten Reaktionsschritt der zu einem polysauren Salz führenden Hydrolyse eine Äthoxylgruppe durch eine OH-Gruppe ausgetauscht wird:
$Me(OR)_x + H_2O = Me(OR)_{x-1}OH + ROH$. Prinzipiell könnte nun diese hydrolytisch angegriffene Metallsäureestermolekel in

einem zweiten Reaktionsschritt folgende Reaktionen eingehen:

1. Kondensation mit einer weiteren Estermolekel, die eine oder mehrere OH-Gruppen trägt:
   $Me(OR)_{x-1}OH + HOMe(OR)_{x-1} = (OR)_{x-1}MeOMe(OR)_{x-1} + H_2O$.
2. Salzbildung mit einer Anhydrobase:
   $Me(OR)_{x-1}OH + B = Me(OR)_{x-1}OHB$.
3. Es reagiert eine weitere Athoxylgruppe mit einer Wassermolekel:
   $Me(OR)_{x-1}OH + H_2O = Me(OR)_{x-2}(OH)_2 + ROH$.

Außerdem wären auch noch folgende Reaktionen denkbar, die zu Oxidestern führen:

$$Me(OR)_x + H_2O = Me(OR)_{x-2}O + 2ROH \quad \text{oder}$$
$$Me(OR)_{x-2}(OH)_2 = Me(OR)_{x-2}O + H_2O .$$

Für jede der drei Reaktionen werden verschiedene Reaktionsgeschwindigkeiten maßgebend sein. Das Verhältnis der drei Reaktionsgeschwindigkeiten zueinander wird bestimmen, zu welchen Molekeln die Hydrolyse des Metallsäureesters führt. Ein weiterer wichtiger Faktor wird die Löslichkeit der Hydrolyseprodukte sein. Damit wird eine vierte Geschwindigkeit mit in das Verhältnis zu setzen sein, die angibt, wie schnell die gelösten polysauren Salze ausflocken. Da selbstverständlich die drei Reaktionen Kondensation, Salzbildung und Verseifung weiterer Äthoxylgruppen nebeneinander herlaufen, und dadurch mit einer unbekannten Zahl von Zwischenbausteinen gerechnet werden muß, bei denen jeweils wieder für die drei genannten Reaktionstypen andere Reaktionsgeschwindigkeiten gelten, wird das System komplizierter.

Die Halbestersalzbildung wird immer dann begünstigt werden, wenn die Reaktionsgeschwindigkeit der Hydrolyse niedrig ist gegenüber der Kondensationsgeschwindigkeit. Das macht sich besonders dann bemerkbar, wenn Estergruppen an Hydrolysezwischenverbindungen stabilisiert sind und nicht leichter verseift werden können als z.B. noch unangegriffene Estermolekeln. Durch die rasche Kondensation dieser Zwischenstufen werden so große Polyionen entstehen, die trotz ihrer mehr oder weniger großen Zahl von Äthoxylgruppen im Lösungsmittelgemisch der Reaktionslösung nicht mehr löslich sind und des-

halb ausflocken. Dadurch werden dann, obwohl vielleicht noch ein geringer Wasserüberschuß in der Lösung ist, die Athoxylgruppen der Halbesterverbindungen einer weiteren Hydrolyse entzogen. Da man, wie gesagt, über diese Zwischenverbindungen sehr wenig weiß, kann man zunächst auch nichts darüber aussagen, wodurch die Reaktionsgeschwindigkeit der Hydrolyse bei diesen Zwischenstufen beeinflußt wird. Daher wird es vielleicht nützlich sein, die Faktoren zu betrachten, die bei der Tantalsäure(V)äthylestermolekel die Hydrolyse erschweren können.

Nach Bradley [22] ist der Tantalsäureester in benzolischer Lösung dimer, in alkoholischer Lösung dagegen monomer. Durch Dimerisation erreicht der Ester den Aufbau zweier Oktaeder, die eine gemeinsame Kante haben, und in deren Mittelpunkt jeweils ein Tantalatom sitzt. Mit diesem Komplex erreicht jede Molekel eine koordinative Stabilität. In alkoholischer Lösung wird das stereochemische Bedürfnis befriedigt, indem von der Estermolekel eine Alkoholmolekel in die Koordinationslücke eingebaut wird. Dabei entsteht ein symmetrischer, homogener Komplex, der in alkoholischer Lösung gegenüber geringen Wassermengen in Anwesenheit von Basen stabiler zu sein scheint als der entsprechende Niobester. In anderen organischen Lösungsmitteln bei Abwesenheit von Alkohol oder als reine Substanz ist der Tantalsäureester äußerst feuchtigkeitsempfindlich.

Zunächst ist es nicht einzusehen, daß der Niobsäure(V)-äthylester leichter hydrolysierbar sein soll als der Tantalsäureester; denn auch der Niobester bildet mit einer Alkoholmolekel den gleichen Koordinationskomplex. Die unterschiedliche Reaktionsfähigkeit der beiden Ester läßt sich aber anhand der Hydrolyse in Gegenwart von Kaliumäthylat vergleichen. Während Niobester in Gegenwart von überschüssigem Kaliumäthylat mit Wasser stöchiometrisch zu Kaliumniobat reagierte, verlief die entsprechende Reaktion mit Tantalester sehr unvollständig. Man erhielt nur sehr wenig Kaliumtantalat, das ungemein viel Base adsorbiert hatte. Mit Äther ließ sich der Baseüberschuß nicht auswaschen, wohl aber mit Äthanol. Es wurde also nicht Kaliumäthylat (das ja ätherlöslich ist) aus der Lösung adsorbiert, sondern Kalium-

hydroxid, das nur aus dem Kaliumäthylat durch Hydrolyse entstanden sein konnte. Kaliumäthylat konkurrierte also mit dem Tantalester bei dieser Reaktion und verbrauchte selbst einen großen Teil des eingesetzten Wassers. Da hierdurch mehr Kaliumhydroxid entstand als zur Salzbildung benötigt wurde, ging das vom überschüssigen Kaliumäthylat verbrauchte Wasser für die Esterhydrolyse verloren. Diese Schwierigkeiten wurden bei der entsprechenden Reaktion des Niobesters nicht beobachtet. Die Bestimmung des Wasserverbrauchs zeigte deutlich, daß die Hydrolyse des Niobesters in Gegenwart von Kaliumäthylat stöchiometrisch zu einem Hexaniobat führt, das auch bei der Hydrolyse in Gegenwart von Kaliumhydroxid entsteht. Kaliumäthylat verbraucht also bei Anwesenheit von Niobester kein Wasser, um freies Kaliumhydroxid zu bilden. Der Niobester widersteht der Hydrolysereaktion bedeutend weniger als der Tantalester.

Das unterschiedliche Verhalten des Niob- und Tantalsäurepentaäthylesters läßt sich vielleicht durch folgende Überlegung erklären: Allgemein scheinen Oxidester leichter zu hydrolysieren als oxidgruppenfreie Ester. In der Gruppe Vanadin, Niob und Tantal nimmt die Bereitschaft, Oxidverbindungen zu bilden, ab. Beispielsweise bildet Vanadin in der Oxidationsstufe 5 nur Oxidchlorid $VOCl_3$, Niob bildet $NbOCl_3$ und $NbCl_5$, während normalerweise Tantal dagegen nur zu $TaCl_5$ reagiert. Lediglich unter besonderen Bedingungen läßt sich das Tantalpentachlorid in das entsprechende Oxidchlorid umwandeln. Entsprechendes gilt für die Ester: Vanadin bildet nur Oxidester; der Niobpentaäthylester wandelt sich offenbar leicht in den Nioboxidtriäthylester um. Schon bei einer Temperatur von $4^{\circ}C$ kristallisiert aus dem frisch destillierten Niobester nach einiger Zeit der Nioboxidester aus. Lösungen von Niobpentaäthylester sind dagegen bedeutend beständiger als der ungelöste Ester. Bei Tantalpentaäthylester wurde eine derartige Umwandlung nicht beobachtet: Der Ester konnte jahrelang bei Zimmertemperatur aufbewahrt werden, ohne daß er sich zersetzte.

Es ist nun denkbar, daß die Tendenz, einen Oxidester zu bilden, auch bei der basischen Verseifung eine Rolle spielt,

und zwar über folgende Reaktion:

$$Nb(OR)_5 + H_2O = NbO(OR)_3 + 2ROH$$

Dieser Oxidester wird einer weiteren Verseifung sehr leicht zugänglich sein, da das Wasser von der Seite des Sauerstoffs leichter angreifen kann als bei der oktaedrischen symmetrischen Tantalestermolekel.

Überschüssiger Metallsäureester kann nur quantitativ mit Wasser in Gegenwart einer Base zu einem definierten Salz reagieren, wenn die Estergruppen enthaltenden Zwischenprodukte schneller mit Wasser weiterreagieren, als noch unversehrte Metallsäureestermolekeln von Wasser angegriffen werden. Ist das nicht der Fall, so werden mehr Estermoleküle hydrolytisch angegriffen und zu Halbesterzwischenprodukten umgewandelt, als mit der eingesetzten Wassermenge zum estergruppenfreien polysauren Salz reagieren können. Bei der stöchiometrisch verlaufenden Reaktion müssen am Ende in der nun wasserfreien Lösung überschüssiger reiner Ester und überschüssige Base vorliegen. Bei unvollständiger Hydrolyse hat sich das Wasser über den gesamten Ester verteilt, und es resultieren je nach dem Reaktionsgemisch, neben ausgefallenen regulären Salzen, Halbestersalze, die entsprechend ihrem Verseifungsgrad auch ausfallen oder in Lösung bleiben können. Man kann diese Schwierigkeit umgehen, indem man die Hydrolyse bei Wasserüberschuß ablaufen läßt. Wesentlich ist, in welcher Reihenfolge die drei Reaktionskomponenten zusammengegeben werden. Wird die Esterlösung im Überschuß vorgelegt und tropft die Base-Wasser-Lösung zu, so kann unter den eben gemachten Voraussetzungen sich das Wasser auf den Ester verteilen, und es entstehen unvollständig verseifte Produkte. Legt man aber umgekehrt die Base-Wasser-Lösung vor und läßt den Ester langsam zutropfen, so läuft nach jeder Esterzugabe die Reaktion im Überschuß von Wasser ab. Ist das Wasser nun fast verbraucht, so wird bei der nun folgenden Esterportion der Rest des Wassers im Esterüberschuß reagieren. Hält man gegen Ende der Reaktion die Esterportionen möglichst klein und wartet mit der nächsten Zugabe, bis aller Ester umgesetzt ist, so vermeidet man weitgehend die Bildung von unvollständig verseiften Substanzen, wenn

deren Bildung nicht noch auf anderen Voraussetzungen beruht. Das Ende der Hydrolyse ist ohnehin kritisch, da hier die Wasserkonzentration sehr niedrig wird und schließlich gegen Null tendiert, während die Ester- und Basekonzentrationen nicht solche starken Änderungen erfahren. Die niedrige Wasserkonzentration vermindert die Hydrolysegeschwindigkeit und erleichtert die Bildung von Halbesterverbindungen.

Eine weitere Möglichkeit, die zu den Schwierigkeiten bei der basischen Verseifung des Tantalsäurepentaäthylesters mitbeiträgt, sei erwähnt: Es wurde beobachtet, daß die Hydrolyse in wasserunlöslichen organischen Lösungsmitteln, z.B. in Benzin oder Chloroform, bedeutend leichter abläuft als in wasserlöslichen, wie Äthanol oder Dioxan. Je höher der Anteil der hydrophoben Stoffe im Lösungsmittelgemisch ist, desto schneller fallen die Hydrolyseprodukte aus. Von allen eingesetzten Lösungsmitteln erschwert Äthanol die vollständige Hydrolyse am meisten, bei anderen wasserlöslichen organischen Lösungsmitteln wurde kein so großer Effekt beobachtet. Man kann sich vorstellen, daß das Wasser im Lösungsgemisch von hydrophilen Bestandteilen umgeben wird und solvatisiert vorliegt. Ist Alkohol am Lösungsmittelgemisch beteiligt, so wird die Solvatation des Wassers die Hydrolyse der durch Koordination mit Alkoholmolekeln stabilisierten Tantalverbindungen zusätzlich erschweren. Je weniger die Wassermolekel durch Solvathüllen abgeschirmt ist, desto leichter wird sie an einer Estermolekel angreifen können.

Durch die vorangegangenen Überlegungen lassen sich die verschiedenen Base-Säure-Verhältnisse vergleichen. Bei dem Ammoniumtantalat mit dem Base-Säure-Verhältnis 5 : 18 wird es sich um eine Halbesterverbindung handeln (vgl. Tabelle 8, Seite 29). Im Gegensatz zum 4 : 9-Tantalat (das 7 : 18-Salz entstand aus diesem durch Umwandlung im festen Zustand) war die 5 : 18-Verbindung in rein alkoholischer Lösung entstanden. Der Ester und die Halbesterverbindungen wurden durch koordinative Anlagerung von Alkohol stabilisiert. Neben dieser Stabilisierung wurde ferner durch Solvatisierung des Wassers die Verseifungsgeschwindigkeit herabgesetzt. Im Verhältnis scheint die Kondensationsgeschwindigkeit höher zu

sein. Wurden nämlich nur geringe Wassermengen zu dieser alkoholischen Base-Ester-Lösung gegeben, so blieb die Fällung ganz aus. Das Wasser reagierte mit dem Ester nur zu noch äthoxylgruppenreicheren Verbindungen, die im Alkohol löslich waren. Wurden diese Lösungen eingedunstet, so entstanden, wie bereits auf Seite 29 beschrieben, harzartige Substanzen, die einen noch niedrigeren Basegehalt (ungefähr 1 : 4) hatten. Während der Reaktion wurden die teilweise hydrolysierten löslichen Substanzen nicht vor unangegriffenen Estermolekeln bevorzugt weiterhydrolysiert, sie scheinen wie der monomere Ester koordinativ stabil zu sein. Wurde eine größere Wassermenge eingesetzt, so daß jetzt Wasser im Überschuß vorhanden war, so lief die Hydrolyse über die löslichen Verbindungen hinaus. Die resultierende Substanz trug nicht mehr genügend Äthoxylgruppen: Es kam zur Ausflockung der 5 : 18-Verbindung. Das geschah, wie gesagt, nur bei einem großen Wasserüberschuß. In der überstehenden Lösung fand man keine Tantalverbindungen mehr. Aus einem Gemisch von Benzin, Chloroform und wenig Alkohol oder besser Dioxan erhielt man dagegen ein offenbar vollkommen hydrolysiertes Salz mit dem Verhältnis 4 : 9 oder 7 : 18.

Bei dem Piperidiniumtantalat mit dem Verhältnis 1 : 7,31 liegen die Verhältnisse etwas anders. Das Reaktionsmedium enthielt keinen Alkohol. Lediglich während der Reaktion tritt durch die Hydrolyse eine kleine Alkoholkonzentration auf, die aber keinen nennenswerten Einfluß ausüben wird. Hier fällt also eine koordinative Stabilisierung des Esters fort. Lediglich eine Solvatisierung des Wassers durch die Komponente Dioxan wäre denkbar. Trotzdem lief die Hydrolyse sehr langsam ab, während die Kondensationsgeschwindigkeit sehr groß war. Dadurch blieb die Salzbildung zurück. Da die resultierenden Verbindungen noch sehr viele Äthoxylgruppen trugen, waren sie noch gut löslich. Erst bei einem relativ hohen Kondensationsgrad bildete sich ein Niederschlag eines basearmen Halbestersalzes. Durch Temperatur- und Konzentrationserhöhungen der Base, wobei als wasserlösendes Solvenz Dioxan weggelassen werden konnte, war die Salzbildungsgeschwindigkeit groß genug, um gegenüber den Kondensation zu konkurrieren. Auch die Hydrolysegeschwindigkeit war nun im

Verhältnis groß genug, so daß jetzt estergruppenfreies Piperidiniumtantalat entstehen konnte. Auch zu einem Kaliumtantalat kam man nur, wenn man die Reaktion bei erhöhter Temperatur ablaufen ließ. Dabei wurden die Koordinationskomplexe mit Alkohol etwas gelockert, und die Hydrolysegeschwindigkeit wurde dadurch erhöht.

4.) Analysenmethode

Bei jeder Fällung wurden durchschnittlich nur etwa 70 - 140 mg Substanz erhalten. Größere Mengen Salz konnten nicht in einem Ansatz ausgefällt werden, da die Volumina der eingesetzten Lösungen durch die Größe der Zentrifugengläschen beschränkt wurden; konzentriertere Lösungen zu verwenden war nicht ratsam, da die Substanzen zur Adsorption neigten. Wegen der geringen Substanzmengen, die für die Analyse zur Verfügung standen, konnte man von jeder Fällungsprobe nur eine Bestimmung des Base- und Tantalgehalts machen, zumal der prozentuale Gehalt an Baseoxid je nach Base und Verbindungstyp nur 2 - 12 % betrug. Es erwies sich daher als günstig, mit der gesamten Substanz der Probe eine quantitative Trennung von Base und Tantal durchzuführen und das Base-Säure-Verhältnis zu ermitteln. Dabei verfälschten nämlich eventuelle Wägefehler der teilweise recht empfindlichen Substanzen nur die Angaben in Prozent, während die molaren Base-Säure-Verhältnisse davon unberührt blieben (vgl. z.B. Tabelle 6 und 7). Daneben konnte auch bei Tantalaten flüchtiger Basen die Probe halbiert und jeder der beiden Bestandteile für sich bestimmt werden. Das erste Verfahren führte zu genaueren Ergebnissen.

Die getrockneten Fällungsprodukte, selbst die mit kohlenstofffreien Basen, schieden beim langsamen Erhitzen stets Kohlenstoff aus. Auch bei den Niobaten, die unter den Bedingungen der Esterhydrolyse hergestellt worden waren, hatte die Summe aus Baseoxid, Säureoxid und Konstitutionswasser selten 100 % ergeben. Das beweist, daß sie organische Lösungsmittel eingeschlossen enthielten. Außerdem war es z.B. beim Ammoniumtantalat schwierig, die Fällungsprodukte kon-

stant zu trocknen, da bereits bei relativ milden Bedingungen die Substanz chemisch gebundenes Ammoniak abgab.

a) Trennung von Tantal und Basen

Die im Zentrifugengläschen ausgewogene Substanz wurde in einen Platintiegel überführt und mit einer Lösung von 0,15 - 0,4 ml konzentrierter Schwefelsäure p.a. in einigen Millilitern Wasser vorsichtig überschichtet. Zu dieser Suspension wurden 15 - 20 Tropfen 45 %iger Flußsäure p.a. gegeben. Anschließend wurde auf dem siedenden Wasserbad erwärmt; dabei löste sich nach einiger Zeit das Salz auf. Es wurde auf dem Wasserbad weitgehend eingedampft und anschließend auf dem Sandbad zur Vertreibung der Flußsäure vorsichtig, bis sich Schwefelsäurenebel bildeten, erhitzt. Dabei schied sich auch bei den Salzen mit anorganischen Basen viel Kohlenstoff aus. Nach dem Abkühlen wurde der Tiegelinhalt mit Wasser in einen 500 ml Enghals-Erlenmeyerkolben gespült. Die klare Lösung wurde auf 300 ml verdünnt und auf dem Sandbad zum Sieden erhitzt; dabei fiel ein schleimiger Niederschlag von Tantaloxidhydrat aus. Damit der Niederschlag filtrierbar wurde, ließ man mehrere Stunden kochen, die Lösung dampfte dabei auf 100 - 150 ml ein. Der Kolben wurde mit einem Schliffstopfen sorgfältig verschlossen und über Nacht stehen gelassen. Es wurde durch einen Porzellanfiltertiegel A1, der auf einen Witt'schen Topf gesetzt wurde, in einen 200 ml Erlenmeyerkolben filtriert und mehrmals mit heißem Wasser gewaschen. Das Tantaloxidhydrat wurde im Trockenschrank bei 200°C getrocknet und anschließend 25 Minuten bei 1000°C zu Tantalpentoxid verglüht, das zur Auswaage gebracht werden konnte. Es war nicht ratsam, die Lösung über der Fällung auf ein geringeres Volumen als 100 ml einzudampfen, da das aus saurer Lösung gefällte Tantaloxidhydrat ohnehin recht schwer filtrierbar ist und mit zunehmender Acidität der Lösung mehr und mehr schleimig wird. In dem schwefelsauren Filtrat der Tantaloxidfällung wurden dann die Basen quantitativ bestimmt.

b) Bestimmung des Kaliums

Kalium konnte vorteilhaft mit Natriumtetraphenylborat aus stark saurer Lösung quantitativ gefällt werden. Dazu wurde das Filtrat der Tantalfällung so weit eingedampft, daß die Konzentration der Kaliumionen ungefähr $5{,}1 \cdot 10^{-3}$ molar war; das Volumen der Lösung betrug dann etwa 20 - 50 ml. Zu 50 ml dieser eisgekühlten Lösung wurden 25 ml einer ebenfalls eisgekühlten 1 %igen Natriumtetraphenylboratlösung langsam aus einer Bürette zugetropft und dabei gut umgeschwenkt (Standard Methods of Chemical Analysis [27]). Zur Vervollständigung der Fällung wurde noch 10 Minuten weitergekühlt. Der Niederschlag wurde dann durch eine Glasfritte G4 bei schwachem Sog filtriert und mit kleinen Portionen einer gesättigten Kaliumtetraphenylboratlösung mehrmals gewaschen. Der Niederschlag wurde 1 Stunde bei 110°C im Trokkenschrank getrocknet.

Die endgültige Säurekonzentration nach Zugabe des Fällungsreagenzes soll 0,2 n sein. Da aber andererseits die Kaliumionenkonzentration nicht viel kleiner als $5 \cdot 10^{-3}$ m sein darf, richtet sich die Schwefelsäuremenge, die anfangs der Analysenprobe zur Vertreibung der Flußsäure zugesetzt werden muß, nach der zu erwartenden Kaliummenge.

Diese Bestimmungsmethode wurde an einer eingestellten Kaliumchloridlösung getestet. Statt Schwefelsäure wurde mit einer entsprechenden Menge Salzsäure angesäuert, was aber auf die Genauigkeit der Ergebnisse keinen Einfluß hat. Die durchschnittliche Abweichung der gefundenen Kaliumwerte von den durch Einwaage ermittelten betrug $\pm$0,2 %. Die vorgelegten Kaliummengen betrugen ungefähr 10 mg.

Die Einzelergebnisse der Analysen des Kaliumsalzes finden sich in Tabelle 1, Seite 21 und im Anhang.

c) Bestimmung des Piperidins

Piperidin kann wie Ammoniak nach dem Destillationsverfahren bestimmt werden. In einer Mikro-Kjeldahl-Schliffapparatur wurde die Base direkt mit Kalilauge in Freiheit gesetzt und

in eine genau abgemessene Menge überschüssiger 0,01 n Schwefelsäure destilliert. Durch konduktometrische Rücktitration mit 0,1 n Natronlauge aus einer Halbmikrobürette wurde der Piperidingehalt ermittelt. Mit gleicher Genauigkeit konnte man auch gegen Mischindikator rücktitrieren (Bromkresolgrün/Methylrot).

Wendete man das Kjeldahl-Destillationsverfahren an, so war es nur schwer möglich, aus dem Rückstand der Destillation noch den Tantalgehalt zu bestimmen. Da eine gleichzeitige Bestimmung der Base und des Tantals in einer Probe aus bereits erörterten Gründen vorteilhaft ist, wurde versucht, nach der gleichen Arbeitsweise zu analysieren, die beim Kaliumtantalat angewandt worden war. Tatsächlich ließ sich auch Piperidin mit Natriumtetraphenylborat im sauren Medium unter Eiskühlung quantitativ ausfällen.

Das Verfahren wurde mit einer Piperidintestlösung erprobt. Zur Bereitung der Lösung wurden 629,4 mg getrocknetes Piperidin zu 100 ml genau 0,1 n Schwefelsäure eingewogen und die saure Piperidiniumsulfatlösung zum Liter aufgefüllt. Die Einwaage wurde kontrolliert, indem bei zwei Proben die überschüssige Säure konduktometrisch mit 0,1 n Natronlauge zurücktitriert und aus der Differenz der Piperidingehalt bestimmt wurde:

ml Lösung	Verbrauch 0,1 n NaOH	mg Piperidin	Gehalt der Lösung
15,00	0,396	9,40	626,7 mg Piperidin
29,95	0,792	18,76	626,3 mg Piperidin

Die durch Titration ermittelten Werte liegen um 0,46 % niedriger als die Einwaage, da beim Einwägen des Piperidins sicher etwas von der flüchtigen Base verdampfte. Von dieser Lösung wurden mit einer Bürette die Analysenproben in Platintiegel abgefüllt, die entsprechende Menge konzentrierte Schwefelsäure p.a. (0,15 ml) und etwa 15 Tropfen Flußsäure zugegeben. Die Piperidinbestimmung wurde also unter den gleichen Bedingungen vorgenommen, wie sie nachher bei der Analyse der Piperidiniumtantalate notwendig waren. Die Lö-

sungen in den Platintiegeln wurden auf dem Wasserbad eingedampft, und zur restlosen Vertreibung der Flußsäure wurde vorsichtig auf dem Sandbad so lange erhitzt, bis sich Schwefelsäuredämpfe zu bilden begannen. Nach dem Abkühlen wurde mit Wasser verdünnt, so daß die Lösung etwa 0,25 Millimole Piperidin in 50 ml enthielt ($5{,}1 \cdot 10^{-3}$ molare Lösung). Die eisgekühlte Lösung wurde, wie bei der Bestimmung des Kaliums beschrieben, mit eisgekühlter 1 %iger Natriumtetraphenylboratlösung versetzt. Zur Bestimmung von 22 mg (0,25 Millimole) wurden 25 ml Reagenzlösung zugesetzt. Die Wasserstoffionenkonzentration war wiederum 0,2 n. Es wurde noch 10 Minuten im Eisbad gekühlt und dann der farblose Niederschlag von Piperidiniumtetraphenylborat unter vorsichtigem Saugen durch einen Glasfiltertiegel G3 abfiltriert. Anschließend wurde mit kleinen Portionen einer gesättigten Piperidiniumtetraphenylboratlösung gewaschen und 1 Stunde bei 110°C getrocknet.

Tabelle 9

Testlösung ml	Auswaage mg	Piperidin gefunden mg	Piperidin berechnet mg	% der Theorie
15,0	45,0	9,45	9,40	100,5
15,0	44,8	9,41	9,40	100,1
19,95	59,5	12,50	12,50	100,0
20,0	60,0	12,61	12,53	100,6
30,0	89,3	18,78	18,79	99,9

Die Ergebnisse der Tabelle 9 zeigen, daß Piperidin weder von Flußsäure in Gegenwart von Schwefelsäure auf dem siedenden Wasserbad noch von heißer konzentrierter Schwefelsäure unter den beschriebenen Bedingungen merklich zersetzt wird.

Um sicherzustellen, daß auch die Gegenwart von Tantal in einer solchen Lösung eine Zersetzung des Piperidins nicht begünstigt, wurde in zwei weiteren Proben reines Tantalpentoxid zugesetzt. Es wurde wiederum mit Flußsäure und Schwefelsäure behandelt, wobei sich das hochgeglühte Tantaloxid

nach einiger Zeit löste. Da das Tantal bei diesen beiden Testproben nicht bestimmt zu werden brauchte, konnte auf die mühevolle Abtrennung des Tantaloxids verzichtet und das Piperidin nach der Kjeldahl-Methode bestimmt werden. Zum Vergleich wurden daneben drei Proben der eingestellten Testlösung ohne vorherige Behandlung mit Schwefelsäure und Flußsäure ebenfalls nach der Destillationsmethode analysiert. Das übergehende Piperidin wurde in 25 ml 0,01 n Schwefelsäure aufgefangen. Die überschüssige Säure wurde mit 0,1 n Natronlauge gegen Mischindikator zurücktitriert (Bromkresolgrün/Methylrot).

Tabelle 10

Testlösung ml	Verbrauch 0,1n NaOH ml	Piperidin gefunden mg	Piperidin berechnet mg	% der Theorie
20,0	1,04	12,43	12,53	99,2
20,0	1,02	12,60	12,53	100,6
20,0	1,03	12,52	12,53	99,9
	Nach Abrauchen mit Flußsäure/Schwefelsäure in Gegenwart von Tantaloxid (ca. 70 mg)			
20,0	1,03	12,52	12,53	99,9
15,0	1,40	9,37	9,40	99,6

Die Ergebnisse in Tabelle 10 zeigen, daß auch die Gegenwart von Tantal die Analysengenauigkeit offensichtlich nicht herabsetzt. Das Verfahren ist also zur Trennung von Piperidin und Tantal geeignet und gestattet die gleichzeitige Bestimmung beider Bestandteile aus einer Probe.

Ist jedoch der Piperidingehalt extrem gering, wie das z.B. bei dem unvollständig verseiften Piperidiniumhalbestersalz der Fall war (Seite 22), so muß auf die Kjeldahlmethode zurückgegriffen werden. Man kann nämlich das Piperidin genau wie das Kalium nicht aus einer viel schwächer als $5 \cdot 10^{-3}$ molaren Lösung quantitativ als Tetraphenylborat ausfällen. Bei sehr geringem Base-Gehalt mußte dann die Lösung auf eine entsprechend geringe Milliliterzahl eingedampft werden. Da aber diese Lösung nach Zusatz des Fällungsreagenzes nur

0,2 n an Säure sein darf, reicht die Schwefelsäuremenge, die man zur Auflösung der Analysenprobe zusetzen kann, nicht aus, um die sich bei der Lösung mit Flußsäure bildenden Fluorotantalate quantitativ zu zersetzen. Das ist aber sehr wichtig, da Fluorotantalate auch in saurer Lösung teilweise löslich sind. Aus einer fluoridhaltigen Lösung kann man also Tantal als Oxidhydrat nicht quantitativ abscheiden.

Die Analysenergebnisse der Piperidiniumtantalate finden sich in den Tabellen 2, 3 und 4 auf den Seiten 22, 24, 25 und im Anhang.

d) Bestimmung des Ammoniaks

Die Ammoniumtantalate wurden nach der gleichen Methode analysiert wie die Salze der beiden anderen Basen. Die Substanzen wurden im Flußsäure-Schwefelsäure-Gemisch gelöst, das Tantal wurde als Oxid gefällt, und im Filtrat wurde das Ammoniak als Ammoniumtetraphenylborat bestimmt. Auch hier ließ sich wie beim Piperidin die Arbeitsvorschrift für die Kaliumbestimmung auf das Ammoniumion übertragen. Die Genauigkeit der Methode wurde mit Ammoniumchloridlösungen bekannten Gehalts erprobt. Die Ergebnisse zeigt Tabelle 11.

Tabelle 11

Auswaage Tetraphenylborat mg	NH_4^+ gefunden mg	NH_4^+ berechnet mg	% der Theorie
187,1	10,00	10,00	100,0
187,2	10,01	10,00	100,1
187,4	10,02	10,00	100,2
58,4	3,12	3,14	99,42
88,7	4,74	4,71	100,67

Teilweise wurde auch nach dem Mikro-Kjeldahl-Verfahren analysiert. Dazu wurde die eine Hälfte der Substanz in einigen Millilitern konzentrierter p.a. Schwefelsäure in der Siedehitze gelöst, wobei stets Kohlenstoff aus dem eingebauten

Lösungsmittel frei wurde. In der Kjeldahl-Apparatur wurde dann das Ammoniak durch Kalilauge freigesetzt und in n/100 Schwefelsäure aufgefangen. Die überschüssige Saure wurde konduktometrisch oder gegen Mischindikator zurücktitriert. Es war vorteilhaft, die Analysensubstanz vor der Destillation in Schwefelsäure zu lösen, weil auch recht konzentrierte Kalilauge Ammoniumtantalat nur unvollständig zersetzte. Aus der anderen Hälfte der Substanz wurde der Tantalgehalt ermittelt.

2.) Bestimmung des Wasserverbrauchs bei der Hydrolyse

Die Kenntnis des Base-Säure-Verhältnisses allein genügt nicht, um ein polysaures Salz zu formulieren. Dazu braucht man noch den Kondensationsgrad und das Zentralatom-Sauerstoff-Verhältnis. Kennt man dieses Verhältnis, so kann man eine Mindestformel aufstellen.

Das Zentralatom-Sauerstoff-Verhältnis ist aus dem Wasserverbrauch der Hydrolyse bestimmbar. Voraussetzung für eine solche Bestimmung ist allerdings, daß die Esterhydrolyse in Gegenwart einer Base zu einem einheitlichen Salz führt, das quantitativ aus der Lösung ausfällt. Es dürfen auch keine unvollständig verseiften Verbindungen mit ausfallen oder in der Lösung zurückbleiben, denn das würde einen erhöhten Wasserverbrauch vortäuschen. Gerade diese Voraussetzungen sind bei der basischen Hydrolyse des Tantalesters teilweise schwer zu erfüllen. Ein vollständiger Umsatz des Tantalesters mit Wasser und Base zu einem einheitlichen, vollkommen äthoxylgruppenfreien Salz ist meist nur bei Wasserüberschuß gewährleistet, wie im vorigen Abschnitt erläutert wurde. Es wird vorausgesetzt, daß dennoch kristallwasserfreie Substanzen entstehen, wie es erfahrungsgemäß bei der Hydrolyse mit Wasserunterschuß der Fall ist. Bei der hier angewandten Arbeitsweise wurde Ester langsam in eine vorgelegte Base-Wasser-Lösung eingetropft, bis alles Wasser umgesetzt war und sich am Ende der Reaktion überschüssiger Ester in der Reaktionslösung befand. Es ist auch bei diesem Verfahren schwer vorstellbar, daß bei der relativ geringen Wasserkonzentra-

tion in dem organischen Lösungsmittelgemisch Wasser als Kristallwasser von den Hydrolyseprodukten gebunden wird und gegen überschüssigen Ester am Ende der Reaktion stabil bleibt.

a) Wasserbestimmung beim Ammoniumtantalat

Als Reagenzlösungen wurden Lösungen von Ammoniak in absolutem Chloroform benutzt, denen unterschiedliche Wassermengen zugewogen wurden. Zur Trocknung konnte käufliches alkoholhaltiges Chloroform nicht ohne weiteres mit Phosphorpentoxid behandelt werden, weil die dabei entstehenden Phosphorsäureester bei der Fällung stören würden. Nach C.Weygand [28] wurde der Alkohol aus dem Chloroform mit konzentrierter Schwefelsäure ausgeschüttelt. Anschließend wurde mit Wasser, konzentriertem Ammoniak, Wasser, verdünnter Schwefelsäure und Sodalösung gewaschen und über geglühtem Kaliumkarbonat vorgetrocknet. Das so vorgetrocknete Chloroform wurde im Dunkeln vorsichtig über Phosphorpentoxid destilliert. Gelegentlich dabei entstandene Spuren von Phosgen wurden durch anschließendes Sättigen des Chloroforms mit getrocknetem Ammoniak abgefangen. Die dabei auftretenden Niederschläge entfernte man durch Druckfiltration unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit. Das Ammoniakgas wurde mit der gleichen Trockenanlage entwässert, die auch bei der Darstellung des Tantalsäurepentaäthylesters verwendet wurde. Da eine Chloroform-Ammoniak-Mischung nur wenig Wasser aufnimmt, mußte noch eine wasserlösende Komponente zugesetzt werden. Es wurde hier Dioxan verwendet, das durch zweimaliges Kochen über Kaliumhydroxid und elementarem Natrium getrocknet wurde. Zwei Wasserlösungen wurden bereitet, indem zu ca. 30 ml absolutem Dioxan 792,4 mg bzw. 684,9 mg Wasser zugewogen wurden, und mit einer ammoniakgesättigten wasserfreien Chloroformlösung zu 100 ml aufgefüllt wurde. Das mußte unter Eiskühlung geschehen, da sonst durch die starke Erwärmung Ammoniakgas ausgetrieben wurde. Bei einer dritten Lösung konnte man auf einen Zusatz von Dioxan verzichten; 395,9 mg Wasser lösten sich in 100 ml Chloroform-Ammoniak.

Bei den Reagenzlösungen zur Bestimmung des Base-Säure-Verhältnisses wurde Äthanol verwendet. Wie bereits erwähnt, stört dieses Lösungsmittel einen quantitativen stöchiometrischen Reaktionsverlauf. In der Tat beobachtete man sehr schwankende und unreproduzierbare Tantal-Sauerstoff-Verhältnisse, wenn man die Fällung z.B. mit 3 ml Base-Wasser-Lösungen vornahm, die nur etwa 10 % Äthanol enthielten; bei 35 % Äthanolgehalt blieb die Fällung aus. Deshalb war Äthanol zur Bestimmung des Wasserverbrauchs als Lösungsmittel unbrauchbar.

Zu genau abgemessenen Volumina dieser Lösungen wurde langsam bei Zimmertemperatur unter Rührung Esterlösung zugegeben. Besonders gegen Ende der Reaktion wurde die Zugabe der Esterlösung aus den bereits diskutierten Gründen noch weiter verlangsamt. Zum Schluß enthielt die Lösung überschüssigen Ester. Die Fällung verlief wie bereits bei den Ansätzen zur Bestimmung des Base-Säure-Verhältnisses beschrieben wurde. Die Proben wurden zentrifugiert, und die überstehende Lösung wurde unter den bereits beschriebenen Vorsichtsmaßnahmen abdekantiert. Um eventuell noch anhaftenden überschüssigen Ester zu entfernen, wurde ein- bis zweimal mit absolutem Äther geschüttelt und wieder abzentrifugiert. Die so gereinigten Niederschläge wurden im Vakuum über Kieselgel getrocknet. Auf eine sorgfältige Abtrennung des adsorbierten Ammoniaks konnte hier selbstverständlich verzichtet werden. Umgekehrt waren die durch mehrfaches Ausschütteln mit Chloroform gereinigten Proben zur Bestimmung des Tantal-Sauerstoff-Verhältnisses unbrauchbar, weil durch das häufige Dekantieren manchmal etwas Substanz mitgerissen wurde und dadurch das ausgefallene Tantal nicht quantitativ erfaßt werden konnte.

Die trockenen Substanzen wurden aus dem Zentrifugengläschen quantitativ mit Wasser in einen 300 ml Erlenmeyerkolben gespült. Zu dieser wäßrigen Suspension wurden etwa 5 ml konzentrierte Schwefelsäure p.a. zugefügt und bis zur Bildung von Schwefelsäuredämpfen eingekocht. Dabei ging ein Teil des Tantals in Lösung. Schließlich wurde wieder mit Wasser verdünnt, ammoniakalisch gemacht und einige Zeit gekocht, wobei

alles Tantal quantitativ als Pentoxid wieder ausfiel. Die Niederschläge wurden auf einem Filtertiegel A1 gesammelt, mit heißem Wasser gewaschen, bei 200°C getrocknet und 25 Minuten bei 1000°C geglüht. Die Ergebnisse der Analysen enthält Tabelle 12.

Tabelle 12

Lösung	ml	Wassergehalt mg	Ta_2O_5 mg	Tantal-Sauerstoff-Verhältnis
I	2,8	22,2	89,4	1 : 3,044
I	2,8	22,2	89,9	1 : 3,027
II	3,0	20,5	82,1	1 : 3,069
II	3,0	20,5	82,3	1 : 3,062
II	2,9	19,8	79,9	1 : 3,049
II	2,9	19,8	79,6	1 : 3,062
II	2,5	17,1	68,3	1 : 3,077
II	2,5	17,1	68,8	1 : 3,055
II	2,5	17,1	69,5	1 : 3,024
III	4,0	13,04	53,2	1 : 3,002
III	4,0	13,04	51,9	1 : 3,080
III	3,0	9,8	38,9	1 : 3,092
III	3,0	9,8	39,2	1 : 3,069

Der Mittelwert des Atomverhältnisses Ta/O (identisch mit dem Verhältnis Ta/verbrauchtem H_2O) beträgt beim Ammoniumsalz 1 : 3,055.

Obwohl man das Ammoniumtantalat direkt durch Glühen in Tantalpentoxid umwandeln könnte, wurde dennoch erst das Salz durch konzentrierte Schwefelsäure zerstört. Diese Arbeitsweise war ratsamer, da auch bei 240°C getrocknetes Salz noch recht viel organisches Lösungsmittel entnielt und beim Glühen leicht verstäubte.

b) Wasserbestimmung beim Piperidiniumtantalat

Schon aus den Ergebnissen der Hydrolyse zur Ermittlung des Molverhältnisses Piperidin zu Tantal ging hervor, daß die Esterverseifung in Gegenwart von Piperidin auch ohne Alkohol leicht zu Halbestersalzen führte. Nur bei relativ hoher Basekonzentration und stark erhöhter Temperatur erhielt man unter den Bedingungen der Hydrolyse in organischen Lösungsmitteln ein gleich hohes Base-Säure-Verhältnis wie bei der Hydrolyse aus heißer wäßriger Piperidinlösung, wobei mit Sicherheit ein vollständig hydrolysiertes Salz entstand. Es ist anzunehmen, daß das Piperidiniumtantalat gleichen Base-Säure-Verhältnisses aus organischer Lösung ebenfalls ein reguläres Tantalat ist. Nur von diesem Salz soll das Tantal-Sauerstoff-Verhältnis bestimmt werden, denn zur Formulierung eines Halbestersalzes ist neben dem Base-Säure-Verhältnis und dem Tantal-Sauerstoff-Verhältnis noch das Tantal-Äthoxyl-Verhältnis nötig. Dieses läßt sich aber, wie bei der Analyse des Tantalpentaäthylesters gezeigt wurde [23], nur recht schwierig bestimmen.

Als Reaktionslösung wurde eine benzinische Piperidinlösung verwandt, die wie folgt bereitet wurde: Zu 40 ml absolutem Piperidin wurden 795,3 mg Wasser zugewogen, sodann wurde mit wasserfreiem Testbenzin zu 100 ml aufgefüllt. Die Lösung war dann etwa 4 molar an Piperidin.

Die Fällung wurde, wie bereits beschrieben, durchgeführt; es wurde lediglich die Temperatur bis auf etwa 85°C gesteigert. Die abzentrifugierten Substanzen wurden ein- bis zweimal mit Benzin gewaschen und im Vakuum bei 50°C getrocknet. Anschließend wurden die Proben quantitativ in einen Erlenmeyerkolben gespült und einige Zeit mit verdünnter Schwefelsäure gekocht. Schließlich wurde mit Ammoniak neutralisiert und die Niederschläge in Filtertiegeln A1 gesammelt und wie üblich bei 1000°C zu Tantalpentoxid verglüht. Aus dem Wasserverbrauch und der Menge des Tantaloxides errechnet sich das Tantal-Sauerstoff-Verhältnis. Die Ergebnisse zeigt Tabelle 13.

Tabelle 13

Lösung ml	Wassergehalt mg	Ta_2O_5 mg	Tantal-Sauerstoff-Verhältnis
2,7	21,4	85,9	1 : 3,066
2,8	22,2	88,9	1 : 3,072
2,9	23,0	92,0	1 : 3,075
3,0	23,8	95,2	1 : 3,074
3,0	23,8	95,8	1 : 3,054
Mittelwert:			1 : 3,068

c) Versuche zur Ermittlung des Wasserverbrauchs beim Kaliumtantalat

Alle Versuche, den Wasserverbrauch bei der Verseifung mit Kaliumhydroxid zu bestimmen, scheiterten, weil auf Alkohol als Lösungsmittel nicht verzichtet werden konnte und dieses Lösungsmittel, wie bereits erwähnt, einen stöchiometrischen Reaktionsablauf vereitelte. Auch wenn man den Alkoholgehalt weitgehend senkte und dafür Dioxan einsetzte, kam man nicht zu reproduzierbaren Werten.

Wurde statt Kaliumhydroxid die Anhydrobase Kaliumäthylat eingesetzt, so konnte man auf Alkohol verzichten, da Kaliumäthylat benzinlöslich ist. Auch das führte nicht zum Ziel, weil mehr Kaliumäthylat zu Kaliumhydroxid verseift wurde als die Salzbildung verbrauchte. Der dabei frei werdende Alkohol stabilisierte den Tantalester zusätzlich, so daß das meiste Wasser durch die Hydrolyse der Anhydrobase umgesetzt wurde.

IV. ERGEBNISSE

1.) Ergebnisse der Bestimmung des Wasserverbrauchs

Die Mittelwerte der Tantal-Sauerstoff-Verhältnisse des Ammonium- und des Piperidinium-Salzes unterscheiden sich nicht stark voneinander:

Tabelle 14

Base	p_K-Wert	Ta:O-Verhältnis des Salzes	Base-Säure-Verhältnis
Piperidin	2,80	1 : 3,068	1 : 2,377
Ammoniak	4,75	1 : 3,055	1 : 2,241 1 : 2,544

Jedoch sieht man, daß die stärkere Base ein Salz mit einem etwas höheren Sauerstoffgehalt bildet. Vergleicht man die Base-Säure-Verhältnisse der aus organischen Lösungsmitteln gefällten Salze der beiden Basen, so wird ersichtlich, daß die schwächere Base ein basischeres Salz bildet, das allerdings leicht in ein baseärmeres Salz umgewandelt werden kann. Diese Tatsache ist bemerkenswert, denn die Erfahrung lehrt, daß im Bereich schwacher bis mittelstarker Basen stets mit der Base eines niedrigeren p_K-Wertes bei gleichem Kondensationsgrad das basischere Salz entsteht. Mit Basen unterschiedlicher Stärke wurden auch Salze verschiedenen Kondensationsgrades und gleichen Base-Säure-Verhältnisses erhalten. Lediglich bei den Wolframaten erhält man unter den Bedingungen der Esterhydrolyse mit Ammoniak und Piperidin Salze gleichen Base-Säure-Verhältnisses und gleichen Kondensationsgrades. Aufgrund dieser Tatsachen muß von vornherein angenommen werden, daß die beiden Basen Polytantalate mit verschiedenen Anionen bilden, wobei das Ammoniumsalz höher kondensiert sein wird als das Piperidiniumpolytantalat.

2.) Piperidinium-dodekatantalate

Das kleinste einfache Zahlenverhältnis, das dem analytisch ermittelten Piperidinium-Tantal-Molverhältnis von 1 : 2,377 am nächsten kommt, ist 5 : 12 (1 : 2,400). Mit dem Tantal-Sauerstoff-Atomverhältnis 1 : 3,068 resultiert also das Anion $Ta_{12}O_{37}^{14-}$, und das vollständige Salz müßte dann als Pentapiperidinium-enneahydrogen-dodekatantalat formuliert werden: $(Pip.H)_5H_9Ta_{12}O_{37}$. Daß es sich tatsächlich um dieses Salz und nicht um eine sauerstoffreichere oder -ärmere Verbindung handeln muß, erkennt man, wenn man die theoretisch denkbaren Verhältnisse mit dem gefundenen Tantal-Sauerstoff-Verhältnis vergleicht:

$Ta_{12}O_{36}$	1 : 3,000	
$Ta_{12}O_{37}$	1 : 3,083	gefunden: 1 : 3,068
$Ta_{12}O_{38}$	1 : 3,167	

Nächst höhere einfache Zahlenverhältnisse, die dem gefundenen Base-Säure-Verhältnis ebenfalls entsprechen würden, wie z.B. 8 : 19 oder 13 : 31, sind dagegen relativ unwahrscheinlich.

Die Bildung des Piperidiniumtantalats unter den Bedingungen der Esterhydrolyse in organischen Lösungsmitteln ist also nach folgender Gleichung zu formulieren:

$$5C_5H_{10}NH + 12Ta(OR)_5 + 37H_2O \rightarrow (C_5H_{10}NH_2)_5H_9Ta_{12}O_{37} + 60\ ROH$$

Die aus w ä ß r i g e r Lösung erhaltenen Piperidiniumtantalate sind höchstwahrscheinlich ebenfalls als Dodekatantalate zu formulieren. Eines der bei diesen Salzen ermittelten Base-Säure-Verhältnisse, 1 : 2,393, entspricht ebenfalls dem einfachen Verhältnis 5 : 12. Das Tantal-Sauerstoff-Verhältnis kann bei diesem Salz natürlich nicht ermittelt werden; auch wenn man die Summe der Prozentgehalte von Baseoxid und Säureoxid zu 100 ergänzt, kann man aus der Differenz nicht auf den Prozentgehalt des Strukturwassers schließen; denn ebenso wie in den aus organischen Lösungsmitteln gewonnenen Verbindungen ließen sich in dem Salz noch organische Solventien nachweisen.

Bei dem aus o r g a n i s c h e r Lösung erhaltenen Salz $(C_5H_{10}NH_2)_5H_9Ta_{12}O_{37}$ wurden folgende Prozentgehalte ermittelt:

Tabelle 15

	Ta_2O_5 %	$(C_5H_{10}NH_2)_2O$ %	H_2O %	Summe der Base-Säure-Oxide %
berechnet	82,77	14,70	2,53	97,47
gefunden	78,89	14,34	-	93,23

Die Differenz von 4,24 %, die man erhält, wenn man die Summen der Oxide in der letzten Spalte voneinander subtrahiert, gibt den Gehalt der Substanz an eingeschlossenem organischen Lösungsmittel an, der auch trotz Trocknen im Vakuum bei erhöhter Temperatur dem Salz noch anhaftet. Daß relativ leicht flüchtige organische Lösungsmittel von den Fällungsprodukten trotz intensiver Trocknung festgehalten werden, wurde bereits bei den durch Esterhydrolyse erhaltenen Niobaten beobachtet. Das aus w ä ß r i g e r Lösung isolierte Piperidiniumtantalat mit dem Base-Säure-Verhältnis 5 : 12 wird ein Salz gleicher Formel sein wie das aus rein organischer Phase gewonnene Salz. Daher ist es zweckmäßig, die durchschnittlichen Prozentgehalte der beiden Produkte zu vergleichen. Dazu ist man insofern berechtigt, als das in rein wäßriger Lösung entstandene Salz erst durch Zusatz von sehr viel Dioxan ausgefällt und anschließend, wie bereits beschrieben, mehrmals mit Dioxan, Benzin und Äther gewaschen wurde. Es ist also möglich, daß das Salz bereits während der Fällung neben Wasser und Piperidin auch Dioxan enthält, und daß durch häufiges Waschen mit organischen Lösungsmitteln zusammen mit dem Piperidin auch gleichzeitig eventuell anhaftendes Wasser entfernt bzw. durch organische Lösungsmittel ersetzt wurde. Daher ist auch bei dem aus wäßriger Lösung gewonnenen Salz anzunehmen, daß es sich um eine kristallwasserfreie Verbindung handelt, die mit der aus organischer Phase erhaltenen Substanz identisch ist. Da die Fällungsprodukte röntgenamorph sind, kann man ohnehin nicht mit stöchiometrisch eingebautem Kristallwasser rechnen.

Tatsächlich findet man beim Vergleich der durchschnittlichen Prozentgehalte der unter gleichen Bedingungen getrockneten Salze eine gute Übereinstimmung:

Tabelle 16

	Ta_2O_5 %	$(Pip.H)_2O$ %	Summe der Oxide %
Durch Esterhydrolyse in organischen Lösungsmitteln	78,89	14,34	93,23
Aus wäßriger Lösung	79,80	14,20	94,00

Es handelt sich also auch hier um das Penta-piperidinium-enneahydrogen-dodekatantalat $(Pip.H)_5H_9Ta_{12}O_{37}$.

Das aus konzentrierterer wäßriger Piperidinlösung erhaltene Salz mit dem Base-Säure-Verhältnis 1 : 1,993 wird sich wahrscheinlich ebenfalls von dem gleichen Polyanion ableiten und als 6 : 12-Salz zu formulieren sein: $(Pip.H)_6H_8Ta_{12}O_{37}$. Es ist nämlich nicht recht einzusehen, warum durch Erhöhung der Piperidinkonzentration ein neues Polyanion gebildet werden sollte, wenn unter so verschiedenen Bedingungen der Esterhydrolyse - organisches Lösungsmittelgemisch mit geringen Wassergaben und wäßrige Baselösung - beide Male das gleiche Salz entsteht. Vergleicht man die gefundenen Prozentgehalte mit den theoretisch errechneten, so findet man wie bei den vorher betrachteten Salzen zu niedrige Werte:

Tabelle 17

	Ta_2O_5 %	$(Pip.H)_2O$ %	H_2O %	Summe der Base-Säure-Oxide %
berechnet	80,63	17,18	2,19	97,81
gefunden	76,64	16,42	-	93,06

Die Differenz der Summen in der letzten Spalte ergibt 4,75 %. Auch hier handelt es sich wieder um von dem Salz

festgehaltenes Lösungsmittel. Dieser Anteil konnte durch mehrtägiges Trocknen bei 50°C im Vakuum über Kieselgel auf 3,67 % gesenkt werden.

Das weiterhin in Tabelle 8 auf Seite 29 aufgeführte Base-Säure-Verhältnis 1 : 3,02 konnte durch ein 4 : 12-Salz erklärt werden. Dieses Salz wurde, wie auf Seite 25/26 beschrieben, einmal dargestellt. Sein Tantal-Sauerstoff-Verhältnis wurde zu 1 : 2,86 ermittelt. Dieser Wert liegt erheblich unter dem für das Dodekatantalation gefundenen Wert von 3,07. Es wird sich also hierbei um ein Halbestersalz handeln, das dann formal neben Piperidiniumoxid, Tantaloxid und Strukturwasser noch Strukturäther enthält. Um solch ein Salz formulieren zu können, benötigt man noch eine Angabe über das Tantal-Äthoxyl-Verhältnis. Dieses Verhältnis läßt sich aber wegen des Lösungsmittelgehaltes der Substanzen nicht durch eine einfache C-H-Analyse bestimmen. Bei anderen Analysenmethoden zur Bestimmung des Äthoxylgehaltes bereitet jedoch die Schwerlöslichkeit des Tantaloxids Schwierigkeiten, wie bei der Analyse des Tantalpentaäthylesters gezeigt wurde [23].

3.) Ammonium-oktodekatantalate

Bei der Hydrolyse des Tantal(V)äthylesters in Gegenwart von Ammoniak erhält man je nach der Trocknung der Substanzen, wie auf Seite 26 beschrieben, zwei verschiedene Base-Säure-Verhältnisse (vgl. Tab. 8). Das kleinste einfache Zahlenverhältnis, das dem analytisch ermittelten Ammonium-Tantal-Molverhältnis 1 : 2,241 entspricht, ist 4 : 9. Da die bedeutend stärkere Base Piperidin ein Dodekatantalat bildet, ist aus den bereits erwähnten Gründen ein Ammonium-ennea-tantalat nicht anzunehmen. Auch das Tantal-Sauerstoff-Verhältnis von 1 : 3,055 würde die Formulierung eines solchen Anions nicht zulassen. Dagegen würden die beiden Verhältnisse gut erklärt werden, wenn man die Bildung eines Oktodeka-tantalatanions annimmt, die wie folgt zu formulieren wäre:

$$18Ta(OR)_5 + 8NH_3 + 55H_2O \rightarrow (NH_4)_8H_{12}Ta_{18}O_{55} + 90\ ROH$$

Das Base-Säure-Verhältnis 1 : 2,544 der im Vakuum getrockneten Salze läßt sich am besten durch das Verhältnis 7 : 18 ausdrücken. Es handelt sich hier also offensichtlich um ein Salz der Formel $(NH_4)_7H_{13}Ta_{18}O_{55}$, das aus dem 8 : 18-Salz durch Abgabe eines Ammoniakmoleküls entsteht.

Offensichtlich führt die ammoniakalische Hydrolyse von Tantalsäureäthylester in einem Lösungsmittelgemisch aus Benzin und Chloroform zu einem Ammoniumtantalat mit dem Base-Säure-Verhältnis 8 : 18, das 7 Mole Ammoniak recht fest, dagegen ein Mol Ammoniak wesentlich schwächer bindet. Das frisch gefällte Hydrolyseprodukt enthält, wie bereits erwähnt, stets größere Mengen Ammoniak adsorptiv gebunden. Trennt man dieses adsorbierte Ammoniak durch mehrfaches Schütteln mit absolutem Chloroform ab, so wird bei dieser milden Reinigungsmethode chemisch gebundene Base nicht mitherausgelöst und das 8 : 18-Salz bleibt unversehrt erhalten. Bewahrt man dagegen die frisch gefällten, ungereinigten Produkte längere Zeit im Vakuum bei Zimmertemperatur über Kieselgel auf, so wird an das Trockenmittel von der Substanz über die adsorbierte Basemenge hinaus noch weiteres Ammoniak abgegeben. Das ursprüngliche Salz wandelt sich unter Verlust eines Mols Ammoniak in das Ammoniumtantalat mit dem Base-Säure-Verhältnis 7 : 18 um. Beiden Salzen kommt das gleiche Polyanion $Ta_{18}O_{55}^{20-}$ zu.

Vergleicht man die theoretischen Tantal-Sauerstoff-Verhältnisse der um ein Sauerstoffatom reicheren oder ärmeren Oktadekatantalatanionen mit dem gefundenen Verhältnis, so sieht man, daß die anderen Formulierungen nicht in Frage kommen:

$Ta_{18}O_{54}$	1 : 3,000	
$Ta_{18}O_{55}$	1 : 3,055..	gefunden: 1 : 3,055
$Ta_{18}O_{56}$	1 : 3,111..	

Auch bei den beiden Ammoniumtantalaten läßt sich der Strukturwassergehalt nicht aus der Summe von Ammoniumoxid und Tantaloxid ermitteln, da wegen der schwierigen Trocknung der Substanzen besonders viel Lösungsmittel festgehalten wird:

Tabelle 18

Verbindung		Ta_2O_5 %	$(NH_4)_2O$ %	H_2O %	Summe Base-Saure-Oxid %
$(NH_4)_8H_{12}Ta_{18}O_{55}$	ber.	92,63	4,85	2,52	97,48
	gef.	80,51	4,22	-	84,73
				Differenz	12,75
$(NH_4)_7H_{13}Ta_{18}O_{55}$	ber.	93,00	4,26	2,74	97,26
	gef.	84,96	3,94	-	88,90
				Differenz	8,36

Wie man aus den Tabellen 5 und 6 ersieht, schwanken die Prozentgehalte recht stark. Durch die Gegenüberstellung der gefundenen und theoretischen Prozentgehalte soll nur größenordnungsmäßig der Lösungsmittelgehalt der Salze angegeben werden. Er ist bedeutend höher als bei den Piperidiniumsalzen, da ja dort bedeutend intensiver getrocknet werden konnte als bei den Ammoniumsalzen.

Das Base-Säure-Verhältnis 1 : 3,569 der in ausschließlich alkoholischer Lösung dargestellten Substanzen (Seite 28) läßt sich annähernd mit dem ganzzahligen Verhältnis 5 : 18 wiedergeben. Eine genaue Tantal-Sauerstoff-Bestimmung ist auch hier, wie bei allen anderen aus alkoholischer Lösung gefällten Substanzen, nicht möglich. Erst von einer bestimmten Wasserkonzentration in der Reaktionslösung ab fiel ein Niederschlag aus; in der überstehenden Lösung fand sich dann aber, wie bereits auf Seite 28 beschrieben, kein Tantal. Berechnet man bei dieser Reaktion das Tantal-Sauerstoff-Verhältnis, obwohl die Umsetzung nicht unter Esterüberschuß ablief und damit kein quantitativer Wasserverbrauch gewährleistet war, so findet man, daß die sehr schwankenden Werte um das Verhältnis 1 : 2 streuen. Da dieser Wert noch unter dem Minimalwert 1 : 2,50 des Tantalpentoxids liegt, muß es sich bei diesem Ammoniumsalz um ein recht strukturätherhaltiges Halbestersalz handeln. Zu einer vollständigen Formulierung würde man auch hier wieder das Tantal-Äthoxyl-Verhältnis benötigen.

4.) Kalium-dodekatantalat

Beim Kaliumsalz war eine Bestimmung des Tantal-Sauerstoff-Verhältnisses aus den bereits diskutierten Gründen nicht möglich. Das analytisch ermittelte Kalium-Tantal-Atomverhältnis von 1 : 1,343 läßt sich durch das einfache Zahlenverhältnis 3 : 4 wiedergeben. Ein Kaliumtetratantalat und ebenso ein Kaliumoktatantalat sind recht unwahrscheinlich, dagegen scheint die Annahme eines Dodekatantalats durchaus gerechtfertigt zu sein. Aus Analogiegründen müßte dann das Dodekatantalatanion des Kaliumsalzes dem des Piperidiniumsalzes gleichen, d.h. das Kaliumsalz müßte sich ebenfalls von der hypothetischen Dodekatantalsäure $H_{14}Ta_{12}O_{37}$ ableiten und als $K_9H_5Ta_{12}O_{37}$ formuliert werden. Die Reaktionsgleichung, nach der sich das Salz bildet, müßte dann wie folgt lauten:

$$9KOH + 12Ta(OR)_5 + 28H_2O \longrightarrow K_9H_5Ta_{12}O_{37} + 60\ ROH\ .$$

5.) Vergleich der durch Esterhydrolyse dargestellten Niobate und Tantalate

Interessant ist ein Vergleich der durch Esterhydrolyse dargestellten Tantalate mit den auf gleiche Weise gewonnenen Niobaten. Bei der Hydrolyse von Niobpentaäthylester fanden J.Fuchs, K.F.Jahr und G.Heller [21] Salze, deren Mindestformulierungen aufgrund der gefundenen Base-Säure-Verhältnisse und der Niob-Sauerstoff-Verhältnisse hexamere, dodekamere und ikositetramere Niobate waren. Die dodekameren Niobate leiten sich von einer hypothetischen Dodekaniobsäure ab, die mit der entsprechenden Tantalsäure formelmäßig übereinstimmt: $H_{14}Nb_{12}O_{37}$. Die Niobsäure ist aber erwartungsgemäß saurer als die Tantalsaure. Während Piperidin ein 5 : 12-Tantalat bildet, entstent das entsprechende Niobat bereits mit der bedeutend schwächeren Base Urotropin. Ammoniak ist für ein Dodekatantalat eine zu schwache Base, während in der Niobatreihe bereits ein 6-Ammonium-dodekaniobat entsteht. Kaliumhydroxid bzw. Kaliumäthylat sind umgekehrt zu starke Basen, als daß sich mit ihnen unter den Bedingungen der Esterhydrolyse ein Dodekaniobat darstellen

ließe. Vielmehr bildet sich ein strukturwasserfreies Hexaniobat: $K_8Nb_6O_{19}$; dagegen erhält man bei der Hydrolyse von Tantalester in Gegenwart von Kaliumhydroxid ein 9-Kaliumdodekatantalat.

Offenbar sind die dodekameren Niob- und Tantalsäuren aufgrund ihrer Struktur befähigt, Salze von nur ganz bestimmten Base-Säure-Verhältnissen zu bilden. In der Niobatreihe werden Salze der Verhältnisse 5 : 12, 6 : 12 und 8 : 12 gebildet, bei den Tantalaten sind die Verhältnisse 5 : 12, 6 : 12 (nur aus wäßriger Lösung erhalten) und 9 : 12 vertreten. Noch deutlicher sieht man den Zusammenhang, wenn man ganz allgemein das Verhältnis Kation : Wasserstoff : Zentralatom aufstellt. Alle bei den Dodekaniobaten und bei den Dodekatantalaten gefundenen Verhältnisse lassen sich in folgendes Schema einordnen:

B : H : Me = 5 : 9 : 12 oder 6 : 8 : 12 .

Werden bei beiden Verhältnissen die Zahlen für die Base und den Wasserstoff vertauscht, so kommt man zu zwei weiteren Verhältnissen:

B : H : Me = 9 : 5 : 12 und 8 : 6 : 12 .

Alle bisher durch die Esterhydrolyse gefundenen Dodekaniobate und Dodekatantalate lassen sich durch diese beiden Verhältnispaare beschreiben; andere Verhältnisse wurden nicht gefunden. Diese Übereinstimmungen lassen den Schluß zu, daß die Salze der Dodekatantalsäure den gleichen Aufbau haben müssen wie die Salze der Dodekaniobsäure. Prinzipiell müßte es möglich sein, die noch fehlenden Dodekatantalate und -niobate durch Anwendung von Basen mit einem für das betreffende Verhältnis geeigneten p_K-Wert darzustellen.

Auf den ersten Blick scheint die Bildung eines Oktadekatantalats etwas befremdlich. Vergleicht man jedoch die durch Esterhydrolyse gewonnenen Niobate und Tantalate miteinander, so stellt man fest, daß die Kondensationsgrade der Mindestformulierungen der Salze stets Vielfache von sechs sind. Es muß also angenommen werden, daß beim Aufbau der höheren Isopolysäuren des Niobs und Tantals sechsfach kondensierte Teilchen eine besondere Rolle spielen. Darüber hinaus stellt

man beim Vergleich der Zentralatom-Sauerstoff-Verhältnisse der Tantalate und Niobate fest, daß bei den Salzen mit sechs-, zwölf- und achtzehnfach kondensierten Anionen dieses Verhältnis sich nur relativ wenig ändert, und daß diese Anionen durch Zusammentritt von je 2 bzw. 3 sechsfach kondensierten Teilchen unter Austritt von 1 bzw. 2 Wassermolekeln aufgebaut werden können. Die den Salzen zugrundeliegenden hypothetischen Säuren lassen sich also durch die allgemeine Formel $H_{n+2}Me_nO_{3n+1}$ formulieren, wobei für n die Werte 6, 12 und 18 gelten sollen. Unter diesem Gesichtspunkt läßt sich das Ammonium-oktadeka-tantalat zwanglos einordnen. Lediglich das Ikositetraniobat weist ein ganz anderes Niob-Sauerstoff-Verhaltnis auf. Würde man dem achtzehnfach kondensierten Teilchen wiederum ein sechsfach kondensiertes Teilchen unter Austritt eines Moleküls Wasser zufügen, so käme man theoretisch zu der Säure $H_{26}Me_{24}O_{73}$. Tatsächlich wurde jedoch ein Pyridinium-ikositetra-niobat der Formel $(PyH)_{10}Nb_{24}O_{65}$ gefunden, das um 8 Mole Strukturwasser ärmer ist als $H_{26}Me_{24}O_{73}$.

Die durch Vergleich der Niobate und Tantalate erhaltenen Ergebnisse zeigen, daß das Kaliumtantalat mit dem Kalium-Tantal-Atomverhältnis 1 : 1,343 aus Analogiegründen auch ohne Kenntnis des Tantal-Sauerstoff-Verhältnisses nur als Dodeka-tantalat $K_9H_5Ta_{12}O_{37}$ formuliert werden kann.

V. ZUSAMMENFASSUNG

Durch Hydrolyse von Tantal(V)säure-pentaäthylester in Gegenwart von Basen lassen sich definierte Polytantalate in organischen Lösungsmitteln darstellen. Das Base-Säure-Verhältnis der dabei entstehenden Salze wird wesentlich durch den p_K-Wert der Base bestimmt, aber auch durch die Art des Lösungsmittels und die Reaktionsbedingungen (Temperatur, Konzentration) beeinflußt. Die Bindungsfestigkeit der Äthoxylgruppen ist stärker als beim Vanadin- und Niobester. Dadurch treten bei der Hydrolyse Salze saurer Polytantalsäureester (Halbestersalze) als Zwischenprodukte auf, und es ist bei Anwendung geringer Wassermengen schwierig, eine vollständige Verseifung zu erreichen. Sie gelang jedoch bei einigen Salzen durch Wahl eines geeigneten Lösungsmittelgemisches (Dioxan-Testbenzin). So war es möglich, aus dem Wasserverbrauch bei der Hydrolyse das Verhältnis Ta : O in den Polytantalaten zu bestimmen und die Salze unter Berücksichtigung des analytisch gefundenen Base-Säure-Verhältnisses zu formulieren. Dargestellt wurden das Piperidiniumsalz $(C_5H_{10}NH_2)_5H_9Ta_{12}O_{37}$ und die Ammoniumsalze $(NH_4)_8H_{12}Ta_{18}O_{55}$ und $(NH_4)_7H_{13}Ta_{18}O_{55}$. Tantalate schwächerer Basen waren bis jetzt unbekannt, da Tantaloxidhydrate nur in konzentrierten wäßrigen Lösungen starker Basen oder besser in Alkalischmelzen löslich sind. Mit Hilfe eines bei der unvollständigen Verseifung von Tantal(V)säure-pentaäthylester in Gegenwart von Piperidin erhaltenen Halbestersalzes konnten das oben genannte Salz und ein weiteres Piperidiniumtantalat mit dem Verhältnis $(C_5H_{10}NH_2)_2O : Ta_2O_5 = 1 : 2$ aus wäßriger Piperidinlösung erhalten werden. Die gegenüber den Tantaloxidhydraten verhältnismäßig niedrig kondensierten und deshalb löslichen Halbestersalze sind somit ein geeignetes Ausgangsprodukt für die Darstellung von Polytantalaten.

Durch Verseifung von Tantalsäureester in Gegenwart von Kaliumhydroxid wurde ein Polytantalat mit dem Verhältnis $3K_2O \cdot 4Ta_2O_5$ erhalten. Eine Bestimmung des Tantal-Sauerstoff-Verhältnisses war in diesem Falle nicht möglich, da

bei der Darstellung als Lösungsmittel Äthanol verwendet werden mußte, das eine vollständige Verseifung verhindert. Der Vergleich mit den Erfahrungen, die bei der Hydrolyse des Niob(V)säure-pentaäthylesters in Gegenwart von Basen gemacht wurden, macht es sehr wahrscheinlich, daß dieses Salz als Dodekatantalat $K_9H_5Ta_{12}O_{37}$ zu formulieren ist. Auch das aus wäßriger Piperidinlösung gewonnene 1 : 2-Salz ist sehr wahrscheinlich ein Dodekatantalat der Zusammensetzung $(C_5H_{10}NH_2)_6H_8Ta_{12}O_{37}$.

Für die Untersuchung der Zusammensetzung der gewonnenen Salze wurden geeignete Analysenverfahren ausgearbeitet.

VI. ANHANG

zu Tabelle 1

Ansatz	Substanz pro Ansatz mg	Ta_2O_5 Auswaage mg	$K[B(C_6H_5)_4]$ Auswaage mg	Kalium mg	Base-Säure-Verhältnis
1	124,2	94,1	114,7	12,51	1 : 1,331
2	127,5	97,0	115,5	12,60	1 : 1,362
3	243,5	185,3	222,7	24,30	1 : 1,350
4	243,0	184,5	224,6	24,50	1 : 1,333
5	133,0	100,5	124,9	13,63	1 : 1,305
6	99,7	75,5	93,2	10,17	1 : 1,314
7	62,5	49,5	58,1	6,34	1 : 1,382
8	126,4	95,3	115,6	12,61	1 : 1,337
9	105,6	80,2	96,1	10,48	1 : 1,354
10	103,9	78,8	93,6	10,21	1 : 1,366

zu Tabelle 2

Ansatz	Substanz pro Ansatz mg	Ta_2O_5 Auswaage mg	Verbrauch n/100 H_2SO_4 ml	Piperidin mg	Base-Säure-Verhältnis
1	87,2	67,5	4,30	3,66	1 : 7,11
2	93,8	73,3	4,60	3,92	1 : 7,21
3	84,8	65,4	4,00	3,41	1 : 7,39
4	77,4	59,9	3,60	3,06	1 : 7,54

zu Tabelle 3

Ansatz	Einwaage mg	Ta_2O_5 Auswaage mg	$PipH[B(C_6H_5)_4]$ Auswaage mg	Piperidin mg	Base-Säure-Verhältnis
1	74,7	57,1	43,9	9,22	1 : 2,387
1	89,5	68,3	52,4	11,01	1 : 2,392
2	59,6	47,6	36,6	7,69	1 : 2,386
2	62,0	48,9	37,5	7,88	1 : 2,398
2	69,0	55,6	42,8	8,99	1 : 2,384
2	67,2	53,4	41,0	8,61	1 : 2,390
2	78,4	62,9	47,8	10,04	1 : 2,414
3	92,7	71,0	65,5	13,76	1 : 1,989
3	120,5	92,5	85,8	18,02	1 : 1,978
3	82,4	63,1	58,0	12,18	1 : 1,996
3	96,3	74,8	68,3	14,35	1 : 2,009

zu Tabelle 4

Ansatz	Substanz pro Ansatz mg	Ta_2O_5 Auswaage mg	$PipH[B(C_6H_5)_4]$ Auswaage mg	Piperidin mg	Base-Säure-Verhältnis
a	114,3	90,3	54,8	11,51	1 : 3,02
1	123,9	98,4	78,7	16,53	1 : 2,387
2	120,5	94,6	76,7	16,11	1 : 2,369
3	132,5	104,4	79,8	16,76	1 : 2,400
4	140,0	109,0	85,0	17,85	1 : 2,353

zu Tabelle 5

Ansatz	Substanz pro Ansatz mg	Ta_2O_5 Auswaage mg	$NH_4[B(C_6H_5)_4]$ Auswaage mg	NH_4^+ mg	Base-Säure-Verhältnis
1	88,9	71,0	48,3	2,58	1 : 2,244
2	102,3	82,4	56,8	3,04	1 : 2,215
3	99,6	80,6	55,6	2,97	1 : 2,213
4	86,0	69,8	46,8	2,50	1 : 2,217
5	90,7	73,6	50,5	2,70	1 : 2,225
6	170,3	135,7	91,8	4,91	1 : 2,256
7	165,6	132,6	89,3	4,78	1 : 2,267
8	143,2	116,6	77,1	4,12	1 : 2,309
9	147,4	117,3	80,7	4,32	1 : 2,219

zu Tabelle 6

Ansatz	Substanz pro Ansatz mg	Ta_2O_5 Auswaage mg	Verbrauch n/100 H_2SO_4 ml	NH_4^+ mg	Base-Säure-Verhältnis
1	45,7	39,2	7,04	1,27	1 : 2,520
2	45,8	38,9	6,79	1,22	1 : 2,593
3	85,3	72,8	13,08	2,36	1 : 2,519
4	100,9	86,0	15,26	2,75	1 : 2,536
5	99,6	84,4	14,89	2,69	1 : 2,533
6	99,7	82,2	14,61	2,64	1 : 2,545
7	97,9	83,3	14,67	2,65	1 : 2,570
			$NH_4[B(C_6H_5)_4]$ Auswaage mg		
8	152,1	124,2	74,6	3,99	1 : 2,541
9	139,0	113,8	68,4	3,66	1 : 2,540

zu Tabelle 7

Ansatz	Substanz pro Ansatz mg	Ta_2O_5 Auswaage mg	Verbrauch n/100 H_2SO_4 ml	NH_4^+ mg	Base-Säure-Verhältnis
1	182,1	155,4	19,68	3,54	1 : 3,572
2	187,1	160,3	20,43	3,68	1 : 3,552
			$NH_4[B(C_6H_5)_4]$ Auswaage mg		
3	170,7	142,5	61,0	3,26	1 : 3,566
4	182,1	150,8	64,0	3,42	1 : 3,597
5	183,1	151,0	64,3	3,44	1 : 3,585
6	184,8	152,5	67,5	3,51	1 : 3,544

VII. LITERATURVERZEICHNIS

1) B.I.Nabivanec:
Russ.J.inorg.Chem. 7, 1428 (1962)

2) A.K.Babko, V.V.Lukačina und B.I.Nabivanec:
Russ.J.inorg.Chem. 8, 957 (1963)

3) A.K.Babko und G.I.Gričina:
Russ.J.inorg.Chem. 8, 26 (1963)

4) V.A.Pčelkin, A.F.Efimov und A.V.Lapickij:
J.gen.Chem.USSR 24, 1481 (1954)

5) V.A.Pčelkin, A.F.Efimov und A.V.Lapickij:
Nachr.Moskauer Univ. 10, 97 (1954) (Russisch)

6) I.C.Marignac:
Liebigs Ann.Chem. Suppl.Bd. 4, 350 (1866)

7) G.Jander und H.Schulz:
Z.anorg.allg.Chem. 144, 225 (1925)

8) G.Jander und D.Ertel:
J.inorg.nuclear Chem. 3, 139 (1956)

9) F.Windmaißer:
Z.anorg.allg.Chem. 248, 283 (1941)

10) F.Halla, A.Neth und F.Windmaißer:
Z.Kristallogr. 104, 161 (1942)

11) V.I.Spicin und N.N.Šavrova:
J.gen.Chem.USSR 26, 1425 (1956)

12) A.V.Lapickij:
Nachr.Moskauer Univ., Ser.Math.Mechan.
Astronom.Physik, Chem. 13, Nr.6, 121 (1958)

13) V.I.Spicin und N.N.Šavrova:
J.gen.Chem.USSR 26, 1429 (1956)

14) R.Rohmer, J.Dehand, Y.Hiss:
C.R.hebd.Séances Acad.Sci. 253, 1460 (1961)

15) A.V.Lapickij und D.Nišanov:
J.anorg.Chem. 2, 1516 (1957) (Russisch)

16) A.V.Lapickij, D.Nišanov und V.A.Pčelkin:
Nachr.Moskauer Univ., Ser.II, 15, Nr.6, 18 (1960)

17) J.Lindquist und B.Aronsson:
Ark.Kemi 7, 49 (1955)

18) W.H.Nelson und R.S.Tobias:
Inorg.Chem. 2, 985 (1963)

19) W.H.Nelson und R.S.Tobias:
Inorg.Chem. 3, 653 (1964)
20) J.H.Kennedy:
J.inorg.nuclear Chem. 20, 53 (1961)
21) J.Fuchs, K.F.Jahr und G.Heller:
Chem.Ber. 96, 2472 (1963)
22) D.C.Bradley, W.Wardlaw und A.Whitley:
J.chem.Soc. (London) 1955, 726
23) W.Plötz:
Diplomarbeit - Freie Univ. Berlin 1962
24) H.Funk und W.Weiß:
Z.anorg.allg.Chem. 295, 332 (1958)
25) H.Lund und J.Bjerrum:
Ber.dtsch.chem.Ges. 64, 210 (1931)
26) K.F.Jahr und J.Fuchs:
Z.analyt.Chem. 176, 269 (1960)
27) N.H.Furman:
Standard Methods of Chemical Analysis,
6.Aufl., Seite 21, 1962 (New York)
28) C.Weygand:
Organisch-chemische Experimentierkunst,
2.Aufl., Seite 130, 1948

Diese Arbeit wurde von April 1962 bis Juni 1965 im Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin unter Leitung von Herrn Professor Dr. K.F. J a h r durchgeführt.

Meinem hochverehrten Doktorvater,
Herrn Professor Dr. K.F. J a h r , möchte ich für die Stellung des interessanten Themas und für die jederzeit gewährte Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit herzlichst danken.

Auch Herrn Dr. J. F u c h s danke ich für viele wertvolle Hinweise.

LEBENSLAUF

Am 20. Juli 1934 wurde ich, Wolfgang Plötz, als Sohn des Konfektionärs Willy Plötz und seiner Ehefrau Käthe, geb. Strauß, in Berlin geboren. Von 1941 ab besuchte ich die Volksschulen in Berlin-Hohenschönhausen, Niedersaathen/Neumark und Karstädt/Westpriegnitz. 1945 wurde ich in die Oberschule I, Berlin-Weißensee, aufgenommen; ab 1950 besuchte ich die III. Oberschule Wissenschaftlichen Zweiges (jetzige Hermann-Ehlers-Schule) in Berlin-Steglitz, an der ich im März 1954 die Reifeprüfung bestand.

Zum Sommersemester 1954 wurde ich an der Freien Universität Berlin zum Studium der Chemie immatrikuliert. Am 10. Dezember 1957 bestand ich die Diplomvorprüfung und am 21. März 1962 die Diplomprüfung, nachdem ich eine Diplomarbeit "Über Darstellung und Analyse von Tantal(V)chlorid und Tantalsäurepentaäthylester" unter der Anleitung von Herrn Professor Dr. K.F. Jahr angefertigt hatte. Seit April 1962 arbeite ich an der vorliegenden Dissertation.

Von April 1961 bis März 1962 war ich als studentische Hilfskraft und anschließend als wissenschaftlicher Hilfsassistent am Institut für Anorganische Chemie angestellt. Im Januar 1963 wurde ich zum wissenschaftlichen Assistenten ernannt. - Ich bin seit September 1962 verheiratet.

Während meines Studiums besuchte ich die Vorlesungen und Übungen der Herren Professoren und Dozenten: Broser, Engel, Jahr, Kohler, Lassen, Lautsch, Lorenz, Manecke, Mehnert, Plieth, Reuter, Richter, Schenk, Schulze, Stranski, Ueberreiter, Vetter, Willgallis.